

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
Направление подготовки 16.04.01 Техническая физика  
Отделение школы (НОЦ) Б.П. Вейнберга

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
<b>ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОДУГОВЫХ СИЛИКАТНО-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА БИОРЕЗОРБИРУЕМОМ СПЛАВЕ Mg0.8Ca</b>

УДК 621.793:60:615.47

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Угодчикова Анна Владимировна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор НОЦ Б.П. Вейнберга	Блейхер Г.А.	д.ф.-м.н., профессор		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
с.н.с. ЛФНБ ИФПМ СО РАН	Седельникова М.Б.	д.т.н., доцент		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Кашук И.В.	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООД	Сечин А. А.	к.т.н.		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель НОЦ Б.П. Вейнберга	Кривобоков В. П.	д.ф.-м.н., профессор		

**Результаты обучения магистров  
направления 16.04.01 «Техническая физика»  
(профиль «Пучковые и плазменные технологии»)**

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
P1	Демонстрировать и использовать теоретические и практические знания фундаментальных и прикладных наук, составляющих основу современной технической физики, вскрывать физическую сущность проблем, возникающих при проектировании и реализации радиационных и плазменных технологий.	Требования ФГОС (ОПК-2, ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012
P2	Профессионально эксплуатировать современное научное и технологическое оборудование и приборы в процессе создания и реализации радиационных и плазменных технологий	Требования ФГОС (ОПК-1). СУОС ТПУ (УК 2, УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035, 29.008
P3	Заниматься научно-исследовательской деятельностью в различных отраслях технической физики, связанных с современными радиационными и пучково-плазменными технологиями, критически анализировать современные проблемы, ставить задачи и разрабатывать программу исследований, выбирать адекватные методы решения задач, интерпретировать, представлять и применять полученные результаты	Требования ФГОС (ОПК-5, ОПК-7, ПК-5, ПК- 8). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035, 29.008
P4	Самостоятельно выполнять физико-технические научные исследования для прогнозирования результатов воздействия различных радиационных и плазменных потоков на вещество, а также оптимизации параметров радиационных и пучково-плазменных технологий, с использованием современных физико-математических методов, стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств.	Требования ФГОС (ОПК-6, ПК-6, 7). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> ( 2.1, 2.2, 2.3, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035
P5	Разрабатывать и оптимизировать современные пучковые и плазменные технологии с учётом экономических и экологических требований, проводить наладку и испытания технологических установок и аналитического оборудования, решать прикладные инженерно-технические и технико-экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ.	Требования ФГОС (ПК-12,13,14). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> ( 4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035, 29.008
P6	Участвовать в проектно-конструкторской деятельности, формулировать технические задания, составлять техническую документацию, разрабатывать и использовать средства автоматизации, анализировать варианты проектных, конструкторских и технологических решений, разрабатывать проекты и проектную документацию для создания оборудования, реализующего пучковые и плазменные технологии.	Требования ФГОС (ПК-15, 16). СУОС ТПУ (УК 2, УК3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011
P7	Заниматься научно-педагогической деятельностью в области технической физики, участвовать в разработке программ учебных дисциплин, проводить учебные	Требования ФГОС (ПК-9, 10, 11). СУОС ТПУ (УК 1, УК3, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> ( 4.7). Критерий 5 АИОР (п.

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
	занятия, обеспечивать практическую и научно-исследовательскую работу обучающихся, применять и разрабатывать новые образовательные технологии	2.4), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 01.004
P8	Владеть приёмами и методами работы с персоналом, находить оптимальные решения при реализации технологий и создании продукции, управлять программами освоения новой продукции и технологий.	Требования ФГОС (ОПК-3). СУОС ТПУ (УК 1, УК3). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7). Критерий 5 (п. 2.4) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 01.004
P9	Анализировать и систематизировать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области радиационных и пучково-плазменных технологий, внедрять новые наукоёмкие технологии, готовить документы по защите интеллектуальной собственности, разрабатывать планы и программы организации инновационной деятельности, осуществлять технико-экономическое обоснование инновационных проектов.	Требования ФГОС (ПК-5). СУОС ТПУ (УК 1, УК2). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035
P10	Развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, в течение всей жизни самостоятельно обучаться новым методам исследований, пополнять свои знания в области современной технической физики и смежных наук, расширять и углублять своё научное мировоззрение.	СУОС ТПУ (УК 6). Критерий 5 (п. 2.6) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P11	Активно общаться в научной, производственной и социально-общественной сферах деятельности, свободно и грамотно пользоваться русским и иностранными языками как средством делового общения	Требования ФГОС (ОПК - 7). СУОС ТПУ (УК4, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 3.3). Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P12	Участвовать в организации научно-исследовательских и научно-производственных работ, проявлять инициативу, брать на себя всю полноту ответственности, уметь находить творческие, нестандартные решения профессиональных и социальных задач.	Требования ФГОС (ОПК,3 ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки (специальность) 16.04.01 «Техническая физика»  
 Отделение школы (НОЦ) Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

УТВЕРЖДАЮ:  
 Руководитель ООП

\_\_\_\_\_  
 (Подпись)      (Дата)      (Ф.И.О.)

### **ЗАДАНИЕ** **на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации
--------------------------

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ81	Угодчиковой Анне Владимировне

Тема работы:

Формирование микродуговых силикатно-фосфатных покрытий на биорезорбируемом сплаве Mg0.8Ca	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	52-46/с от 21.02.2020 г

Срок сдачи студентом выполненной работы:	8.06.2020
--	-----------

### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b>  <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Объектом исследования являются силикатные и силикатно-фосфатные покрытия, полученные методом микродугового оксидирования на сплаве Mg0.8Ca.  1) Установка микродугового оксидирования «Microarc 3.0 System»; 2) Сканирующий электронный микроскоп LEO EVO 50 (ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех»); 3) Дифрактометр ДРОН-7 (ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех»);
--	---

	<ol style="list-style-type: none"> <li>4) ИК-спектрометр ALPHA (BRUKER) (г. Эссен, Германия).</li> <li>5) Просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 (ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех», г. Томск).</li> <li>6) Термостат ТС-1/80 СПУ (ЛФНБ ИФПМ СО РАН)</li> </ol>
<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Разработка составов электролита для получения силикатных и силикатно-фосфатных покрытий методом микродугового оксидирования.</li> <li>2) Подбор режима и параметров процесса микродугового оксидирования.</li> <li>3) Создание силикатных и силикатно-фосфатных микродуговых покрытий на сплаве Mg0.8Ca.</li> <li>4) Исследование морфологии поверхности и поперечных сечений, элементного и фазового состава покрытий, коррозионной стойкости и цитотоксичности покрытий.</li> <li>5) Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение».</li> <li>6) Раздел «Социальная ответственность» .</li> </ol>
<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Формирование микродуговых силикатно-фосфатных покрытий на биорезорбируемом сплаве Mg0.8Ca;</li> <li>2. Formation of microarc silicate-phosphate coating on bioresorbable Mg0.8Ca alloy</li> <li>3. Актуальность;</li> <li>4. Цель и задачи исследования;</li> <li>5. Характеристика исходных материалов и метода формирования биопокровов;</li> <li>6. Влияние напряжения и состава электролита на плотность тока в процессе МДО;</li> <li>7. Морфология поверхности покрытий;</li> <li>8. Структура покрытий в поперечном сечении;</li> <li>9. Толщина покрытий;</li> <li>10. Первое защищаемое положение;</li> <li>11. Элементный состав покрытий;</li> <li>12. Фазовый состав покрытий методом РФА;</li> <li>13. ИК-спектры покрытий;</li> <li>14. Микроструктура и фазовый состав покрытий методом ПЭМ;</li> <li>15. Второе защищаемое положение;</li> <li>16. Биорезорбция МДО-покрытий;</li> <li>17. Цитотоксичность и pH покрытий;</li> <li>18. Выводы;</li> <li>19. Список научных публикаций.</li> </ol>

<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент ОСГН, к.т.н., Кащук И.В.
Социальная ответственность	Ассистент ООД, к.т.н., Сечин А. А.
Приложение Б	Старший преподаватель ОИЯ, Утятина Я. В.
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	
Введение, обзор литературы, экспериментальные методы исследования	

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	21.02.2020
---	------------

**Задание выдал руководитель / консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
с.н.с. ФНБ ИФПМ СО РАН	Седельникова М.Б.	д.т.н., доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОДМ81	Угодчикова Анна Владимировна		

# ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ81	Угодчиковой Анне Владимировне

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение школы (НОЦ)	Б.П. Вейнберга
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	16.04.01 Техническая физика

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска. Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды 30 %

## Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ конкурентных технических решений (НИ)	Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ
2. Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)	Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования.
3. Составление бюджета инженерного проекта (НИ)	Расчет бюджетной стоимости НИ по разработке стенда
4. Оценка ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности (НИ)	Интегральный финансовый показатель. Интегральный показатель ресурсоэффективности. Интегральный показатель эффективности.

## Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)

1. Оценка конкурентоспособности НИ
2. Матрица SWOT
3. Диаграмма Ганта
4. Бюджет НИ
5. Основные показатели эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Кашук И. В.	к.т.н, доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Угодчикова Анна Владимировна		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ81	Угодчиковой Анне Владимировне

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Б.П. Вейнберга
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	16.04.01 Техническая физика

Тема ВКР:

Формирование микродуговых силикатно-фосфатных покрытий на биорезорбируемом сплаве Mg0.8Ca	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объектом исследования являются силикатные и силикатно-фосфатные покрытия, полученные методом микродугового оксидирования на сплаве Mg0.8Ca.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования;</li> <li>– ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).</li> </ul>
<b>2. Производственная безопасность:</b> 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	<ul style="list-style-type: none"> <li>– вредные вещества;</li> <li>– шумы;</li> <li>– электромагнитные поля;</li> <li>– освещение;</li> <li>– высокое напряжение.</li> <li>– использование средств индивидуальной и коллективной защиты;</li> <li>– соблюдение электро и пожаровзрывобезопасности.</li> </ul>
<b>3. Экологическая безопасность:</b>	– попадание летучих паров электролита в атмосферу и вредных элементов в гидросферу.
<b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– пожар;</li> <li>– взрыв.</li> </ul>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--



**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООД	Сечин А.А.	К.Т.Н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Угодчикова Анна Владимировна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 137 с., 31 рис., 23 табл., 95 источников, 2 приложения.

Ключевые слова: силикатное покрытие, силикатно-фосфатное покрытие, трикальцийфосфат, волластонит, сплав  $Mg_{0.8}Ca$ , микродуговое оксидирование, напряжение процесса, электролит.

Объектом исследования являются силикатные и силикатно-фосфатные покрытия, нанесенные при различных параметрах процесса микродугового оксидирования в электролитах щелочного состава с дисперсными фазами.

Цель работы – создание силикатных и силикатно-фосфатных покрытий на сплаве  $Mg_{0.8}Ca$  и выявление закономерностей формирования структуры и фазового состава покрытий.

В процессе исследований проводилось нанесение силикатных и силикатно-фосфатных покрытий на поверхность магниевого сплава  $Mg_{0.8}Ca$  методом микродугового оксидирования при различных параметрах процесса, исследование изменения плотности тока в процессе микродугового оксидирования, морфологии поверхности и поперечных сечений, толщины, шероховатости, фазового и элементного состава, микроструктуры, коррозионной стойкости и цитотоксичности покрытий. В результате исследования выявлено, что силикатно-фосфатные покрытия характеризуются оптимальными морфологией поверхности, толщиной, фазовым составом и коррозионной стойкостью. Силикатные покрытия демонстрируют более низкую цитотоксичность по отношению к клеткам.

Области применения – травматология, ортопедия, челюстно-лицевая хирургия.

## **Определения и обозначения**

МДО – микродуговое оксидирование;

Si-покрытие – силикатное(-ые) покрытие(-я);

Si-P –покрытие – силикатно-фосфатное(-ые) покрытие(-я);

ТКФ – трикальцийфосфат(-ный).

## Оглавление

Введение.....	15
1. Материалы медицинского назначения .....	17
1.1 Требования, предъявляемые к имплантируемым материалам .....	17
1.2 Классификация материалов медицинского назначения .....	18
1.3 Биорезорбируемые материалы.....	20
1.3.1 Полимерные материалы.....	21
1.3.2 Магний и его сплавы.....	22
1.3.3 Керамика на основе фосфатов и силикатов кальция.....	28
1.3.4 Керамические материалы системы $MgO-CaO-SiO_2$ .....	31
1.4 Процесс формирование апатита на поверхности силикатной керамики	34
1.5 Био-нанокомпозитные покрытия .....	36
1.6 Модифицирование поверхности путем нанесения биопокровтий .....	37
1.7 Получение биосовместимых покрытий методом микродугового оксидирования .....	40
2. Объект и методы исследования.....	47
2.1 Подготовка образцов сплава $Mg_{0.8}Ca$ для нанесения покрытий.....	47
2.2 Нанесение покрытий методом МДО .....	47
2.2.1 Установка для нанесения покрытий методом МДО.....	47
2.2.2 Разработка состава электролитов для нанесения микродуговых покрытий.....	49
2.2.3 Режим и параметры формирования КФ биопокровтий.....	49
2.3 Исследование морфологии поверхности и элементного состава покрытий методом растровой электронной микроскопии .....	50
2.4 Исследование фазового состава и микроструктуры покрытий методами рентгенофазового анализа.....	51
2.5 Исследование микроструктуры и фазового состава методом просвечивающей электронной микроскопии.....	52

2.6	Исследование структуры покрытий методом ИК-спектроскопии .....	52
2.7	Исследование биорезорбции микродуговых покрытий .....	53
2.8	Исследование цитотоксичности микродуговых покрытий.....	54
3.	Результаты исследований.....	55
3.1	Закономерности формирования структуры микродуговых покрытий ...	55
3.1.1	Плотность тока в процессе формирования МДО покрытий.....	55
3.1.2	Толщина микродуговых покрытий.....	56
3.1.3	Морфология поверхности и поперечных сечений МДО покрытий..	57
3.2	Закономерности формирования фазового состава покрытий в зависимости от параметров процесса МДО и состава электролита.....	60
3.2.1	Элементный состав покрытий методом энергодисперсионного анализа .....	60
3.2.2	Фазовый состав покрытий.....	65
3.2.3	Микроструктура и фазовый состав покрытий методом просвечивающей электронной микроскопии.....	66
3.2.4	ИК-спектры микродуговых покрытий .....	70
3.3	Биорезорбция МДО-покрытий.....	71
3.4	Цитотоксичность силикатных и силикатно-фосфатных покрытий .....	73
4.	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение ...	75
4.1	Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения .....	75
4.2	Потенциальные потребители.....	76
4.3	Анализ конкурентных технических решений .....	76
4.4	SWOT-анализ .....	78
4.6	Определение трудоемкости выполнения работ .....	81
4.7	Разработка графика проведения научного исследования .....	82
4.8	Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	85
4.9	Расчет материальных затрат НТИ.....	85

4.10	Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ .....	86
4.11	Основная заработная плата исполнителей темы.....	87
4.12	Отчисления во внебюджетные фонды .....	89
4.13	Накладные расходы.....	90
4.14	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта....	90
4.15	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	91
4.16	Выводы по разделу финансовый менеджмент .....	93
5.	Социальная ответственность .....	95
5.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	96
5.1.1	Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства.....	96
5.1.2	Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.....	98
5.2	Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования .....	101
5.3	Экологическая безопасность .....	108
5.4	Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	109
5.4.1	Техногенная безопасность.....	109
5.4.2	Безопасность при природных чрезвычайных ситуациях .....	111
5.5	Выводы по разделу социальная ответственность .....	112
	Заключение .....	113
	Список литературы .....	114

## **Введение**

Актуальной задачей на сегодняшний день является создание новых материалов, предназначенных для контакта со средой живого организма, а именно – создание имплантатов для замены костных дефектов в областях травматологии и ортопедической хирургии [1]. Основной проблемой имплантируемых материалов является совместимость их с окружающими тканями в организме. Имплантат должен обладать биосовместимыми свойствами, то есть не проявлять токсического воздействия на окружающие ткани, не вызывать иммунных реакций со стороны организма, что могло бы вызывать отторжение материала-имплантата. Задачей исследователей на сегодняшний день становится получение биоактивного материала, который не только поддерживает процесс роста новой костной ткани на его поверхности, что характеризуют остеокондуктивные свойства, но и непосредственно влияет на скорость активации стволовых клеток и их дифференцировку (превращение) в остеобласты (клетки костной ткани), иными словами индуцирует процессы образования костной ткани непосредственно на имплантируемом материале, в данном случае мы говорим о проявлении остеоиндуктивных свойств [2].

Помимо проблемы биосовместимости существует и проблема повторных операций по удалению имплантата после процесса заживления и восстановления костной ткани, что требует увеличения времени на полное восстановление, а также дополнительных денежных ресурсов. Решением данной проблемы является использование биodeградируемых материалов, способных растворяться в организме по истечению определенного времени [3].

Как потенциальный материал для ортопедических имплантатов, магний (Mg) и его сплавы привлекают значительное внимание благодаря своим отличным биомеханическим свойствам, биосовместимости и свойствам биорезорбции [4]. Однако имплантаты из магниевых сплавов слишком быстро разлагаются в жидкости организма, что ухудшает механическую целостность,

прежде чем ткани заживают в достаточной степени, и, таким образом, ограничивает их клиническое применение [5].

Для улучшения коррозионной стойкости магниевых сплавов и усиления биологической активности имплантируемого материала в медицине широко используются керамические покрытия на основе идентичных составу человеческой кости ортофосфатов кальция, а также соединения системы  $\text{MgO-CaO-SiO}_2$ , демонстрирующие способность к формированию апатита на поверхности имплантата и, следовательно, росту новой костной ткани. Поэтому применение данных материалов в нанокompозитных биопокрытиях, с одной стороны, способствует улучшению коррозионной стойкости материала в среде организма, с другой стороны, усилению его биоактивных свойств [6,7].

Существует множество технологий получения покрытий. Однако в настоящее время все более популярным становится метод микродугового оксидирования, поскольку позволяет получать покрытия с пористой структурой на имплантатах сложной геометрической формы [8].

**Целью** настоящей работы является исследование влияния режима, параметров процесса микродугового оксидирования и состава электролита на свойства покрытий, выявление закономерностей формирования структуры и фазового состава покрытий.

Были поставлены следующие **задачи**:

- 1) Подобрать режим и параметры процесса МДО.
- 2) Разработать составы электролитов для создания Si-, и Si-P-покрытий.
- 3) Сформировать покрытия на сплаве  $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}$  методом МДО.
- 4) Исследовать структуру, морфологию, состав покрытий;
- 5) Исследовать скорость биорезорбции микродуговых покрытий в физиологическом растворе и их цитотоксичность *in vitro*;



## 1. Материалы медицинского назначения

### 1.1 Требования, предъявляемые к имплантируемым материалам

Современный имплантат не должен вызывать токсические и аллергические реакции, воспалительные процессы в организме. Поэтому основным требованием, предъявляемым к имплантируемому материалу, является *биосовместимость* с окружающими тканями организма. Ее определение состоит в том, что материал и его продукты резорбции не вызывают гибель клеток, хроническое воспаление или другие нарушения клеточных или тканевых функций.

Что касается костной ткани, то идеальный материал для имплантации должен демонстрировать процессы *остеоинтеграции*, которые представляют собой способность устанавливать химическую связь с физиологической тканью без образования волокнистого (фиброзного) слоя вокруг имплантата; *остеокондукции* - способности поддерживать рост новой кости на поверхности имплантируемого материала, позволяя росту и созданию новых ориентированных кровеносных сосудов; *остеоиндукции* - процессу стимулирования активации стволовых клеток, что приводит к их дифференцировке в остеобластический фенотип; а также процессам *остеогенеза*, включающими в себя синтез новой кости остеобластами, которые присутствуют в имплантате (если используются клеточные посевные биоматериальные конструкции) или колонизировали его после имплантации [9].

Такие физико-химические условия, как морфология поверхности, химический состав и ионное растворение материалов являются определяющими в отношении клеточного ответа и активности [10].

Однако, имплантаты не только должны быть биологически безопасными и биостабильными с точки зрения цитотоксичности и деградации, они также должны соответствовать биомеханическим требованиям [11].

Основные физико-механические свойства, которые наиболее важны при создании такого рода материала – это *прочность, пластичность, вязкость разрушения, модуль упругости* [12].

## 1.2 Классификация материалов медицинского назначения

На сегодняшний день материалы классифицируются в зависимости от токсического воздействия на организм. Материалы могут быть *токсичными* и *биосовместимыми*, что подразумевает отсутствие аллергических реакций в процессе их функционирования в течение длительного периода времени [1]. Биосовместимые материалы также разделяют на биотолерантные, биоинертные, биоактивные.

К *биотолерантным* материалам относят нержавеющую, хром-никелевую, кобаль-хромовую стали. Данные материалы принимаются организмом, но создают соединительную ткань на поверхности имплантата, что приводит к отдаленному остеогенезу. Более того, они способны выпускать металлы в больших концентрациях, что приводит к формированию доброкачественных образований, в том числе образованию фагоцитов [2]. Несмотря на их высокую механическую прочность, выпуск таких элементов, как железа, никеля и хрома из имплантата в организм в большинстве случаев приводит к нарушению механической целостности имплантата и местной аллергической реакции вокруг имплантируемой области [13, 14]. Более того, модуль упругости данных сплавов превышает 100 ГПа, в то время как модуль упругости человеческой трабекулярной и кортикальной кости составляет 3 – 15 ГПа и 18 – 27 ГПа, соответственно, что вызывает эффект экранирования костной ткани от механических нагрузок, в следствии чего происходит разрушении кости.

Циркониевые, титановые, танталовые сплавы, нитриды титана и циркония, нитрид кремния, углерод и т.д. относятся к *биоинертным* материалам, которые не выделяют токсичных компонентов, показывают положительное, например, костеобразующее взаимодействие с живыми тканями организма. Тело реагирует на эти материалы, образуя тонкую, неприлипающую волокнистую капсулу, состоящую в основном из коллагена [2,3].

*Биоактивные* материалы способны образовывать непосредственные химические связи с мягкими и твердыми тканями организма. Требование к биологически активному материалу состоит в том, что в присутствии физиологической среды человека на их поверхностях должен образовываться биологически активный апатит, который обеспечивает связь с тканями, а также с костью [15].

Ларри Хенч классифицировал материалы на два класса биологической активности на основе уровня взаимодействия с окружающей тканью, которую они демонстрируют после имплантации [16].

*Биологически активные материалы класса А.* Эти материалы приводят как к остеокондуктивному, так и к остеоиндуктивному процессам из-за механизма быстрой реакции, который имеет место на поверхности материалов системы  $\text{CaO-SiO}_2$  и приводит к растворению критической концентрации растворимого диоксида кремния и ионов Са. Биоактивные стекла класса А способны стимулировать колонизацию их поверхности остеогенными стволовыми клетками непосредственно внутри дефекта кости, вызванного хирургическим вмешательством, что приводит к быстрому образованию остеоидных мостов между частицами с последующей минерализацией и образованием костных структур. Это явление определяется как внеклеточным, так и внутриклеточным ответом на границе раздела из-за взаимодействия с ионами, выпущенными с поверхности.

*Биологически активные материалы класса В:* в отличие от предыдущего класса, такие имплантаты проявляют только остеокондуктивные свойства,

определяемые исключительно внеклеточными факторами; типичным примером является гидроксиапатит [9].

Также биоактивные материалы разделяют на *поверхностно-биоактивные* и *биорезорбируемые*. Керамический гидроксиапатит относится к поверхностно-биоактивным материалам.

*Биорезорбируемые* (биоразлагаемые) материалы относятся к материалам, которые начинают растворяться и/или медленно замещаться прогрессирующими тканями, например, новообразованной кости. К данному классу относятся три- и тетракальцийфосфаты, а также сплавы магния, биосовместимые полимеры (полилактид PLA и полигликолевая кислоты PGA) [1,2,14]. Данные материалы представляют альтернативное решение проблемы длительного пребывания имплантата в среде организма, а, следовательно, исключают вероятность повторных операций. Важным фактором, сподвигающим к детальному исследованию данных материалов, является биосовместимость продуктов резорбции. Кроме того, резорбция должна происходить со скоростью, сходной с клеточным метаболизмом, вследствие чего не многие биоразлагаемые материалы могут быть применены в клинической практике [3].

### **1.3 Биорезорбируемые материалы**

Биорезорбируемым материалам уделяется отдельное внимание, поскольку они способствуют минимизации случаев повторных оперативных вмешательств.

Биорезорбция часто используется как синоним абсорбции и обычно применяется к тем материалам, где имплантат или его продукты деградации удаляются посредством клеточной активности в биологической среде.

Большинство медицинских исследователей обозначают термином «деградация» этап преобразования и изменение физико-химических свойств материала. Однако, следует учитывать, что не все разлагаемые материалы

являются абсорбируемыми; то есть процесс разложения не делает материал растворимым (и, следовательно, не позволит его вывести из организма) [17].

К биорезорбируемым материалам принято относить полимеры, сплавы на основе магния и керамику на основе фосфатов и силикатов кальция.

### 1.3.1 Полимерные материалы

В случае полимеров основным механизмом разрушения материала является разрыв химических связей основной цепи или боковых групп полимера. Гидролиз является основным способом разложения, так как вода реагирует с ковалентными связями в полимере, разделяя полимер на более мелкие функциональные группы. Наиболее легко гидролизуемыми полимерами являются те, которые содержат карбонильные функциональные группы и связаны с гетероцепными элементами из кислорода, азота и серы. Более слабые межмолекулярные связи увеличивают скорость, с которой гидролиз может сегментировать молекулярную цепь в олигомерные и мономерные частицы. Несколько дополнительных факторов могут влиять на скорость деградации, представленные в таблице 1.

Таблица 1.1 - параметры, влияющие на скорость деградации

Параметр	Скорость деградации материала
↑ Кристалличность	↓
↑ Молекулярный вес	↓
↑ Температура	↑
↑↓ pH	↑
↑ Площадь поверхности	↑

Полимеры доступны в широком разнообразии композиций, свойств и форм. Одним из основных их преимуществ является то, что они могут быть легко изготовлены в сложные формы и структуры. Однако далеко не все полимеры

соответствуют механическим требованиям, предъявляемым к ортопедическим имплантатам.

Поли (гликолид) (PGA) является самым простым линейным алифатическим полиэфиром. PGA является высококристаллическим (45-55%) с достаточно высокой для полимеров температурой плавления (220-225°C).

Поли (лактид) (PLA) является циклическим димером молочной кислоты, который существует в виде двух оптических изомеров, D и L. Гомополимер L-лактида (LPLA) представляет собой полукристаллический полимер. PGA и LPLA демонстрируют высокую прочность на разрыв и низкое удлинение и, следовательно, имеют высокий модуль упругости, что делает их более применимыми, чем аморфные полимеры, для несущих нагрузку конструкций, например, в ортопедии для фиксации и наложения швов.

Существенными недостатками этих полимеров в тканевой инженерии являются плохая технологичность и слишком ранняя потеря механических свойств во время разложения. Очень неоднозначная ситуация оказалась с биосовместимостью данных полимеров. Одни литературные источники указывают, что эти полимеры являются достаточно биосовместимыми, а другие указывают обратное. Например, Bergsma et al. [18] провели исследование пациентов, которые получили имплантаты PLLA для переломов скуловых костей [19]. Они удалили и проанализировали оставшийся материал LPLA после 3,3 до 5,7 лет. Некоторые высококристаллические частицы LPLA оставались через 5,7 лет. Частицы не наносили большого вреда клетке, однако, вызвали реакцию в виде обнаруживаемого отека [19-21].

### **1.3.2 Магний и его сплавы**

На сегодняшний день интенсивно растет интерес к магнию (Mg) и его сплавам, поскольку они являются самыми легкими конструкционными

металлическими материалами, благодаря чему имеется потенциал, позволяющий охватывать огромное множество сфер для их применения.

*Магние*вые сплавы являются перспективными материалами в качестве медицинских имплантатов в травматологии и ортопедии. Одним из важных свойств магния является биоразлагаемость, поскольку нет необходимости проводить повторную операцию по удалению имплантата [24]. Кроме того, Mg является важным микроэлементом в организме, включая костный и внеклеточные структуры ткани, которые тесно связаны с дифференцировкой клеток, минерализацией кальцинированной ткани и косвенным образом влияет на минеральный обмен [10]. Дефицит Mg в организме тормозит клеточный рост и увеличивает риск остеопороза.

Одним из главных преимуществ магния является близость физико-механических свойств с человеческими костями, например, модуль упругости (44 – 45,5 ГПа), плотность (1,73 – 1,75 г/м<sup>3</sup>) [22, 23, 25-27].

Известно, что магний в чистом виде является мягким, механически слабым с пределом прочности на разрыв 20 МПа. Было показано, что магниевые сплавы способны выдерживать самое высокое соотношение прочности и массы конструкционных сплавов, однако их баланс свойств (кроме прочности) остается предметом интенсивных исследований; в том числе коррозии, пластичности и ползучести [28].

Таким образом, были предприняты значительные усилия по разработке сплавов Mg для различного применения. Mg-сплавы обычно представляют собой многофазные материалы, состоящие из дисперсии интерметаллических частиц в матрице  $\alpha$ -Mg.

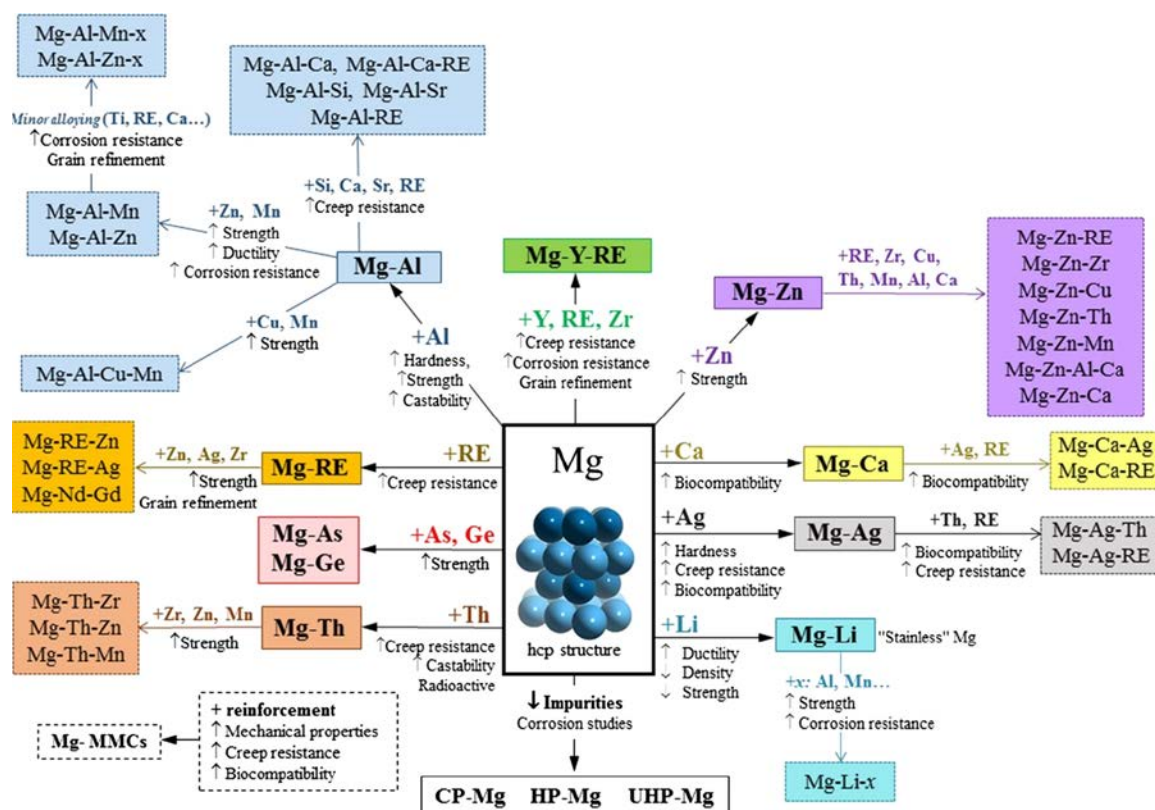


Рисунок 1.1 – классификация магниевых сплавов в зависимости от требуемых свойств [28]

Из рисунка 1.1 видно, что, легируя магний различными элементами (Al, Zn, Mn, Ca и т.д.), можно улучшить такие механические характеристики, как прочность, вязкость разрушения, сопротивление ползучести, твердость, а также биосовместимые свойства.

Сплавы Mg-Ca в качестве разлагаемых материалов для медицинского применения обеспечивают хорошую биосовместимость и достаточную прочность. В медицине целесообразно в качестве легирующего элемента использовать именно кальций, поскольку продукты разложения такого сплава являются нетоксичными [23].

На сегодняшний день уже исследовано влияние легирующего элемента Ca для сплавов MgXCa в различных растворах. Было обнаружено, что сплавы с 0,8 мас.% Ca показали улучшение коррозионной стойкости по сравнению со



сплавами с более низкими концентрациями кальция в сплавах с 0,06 и 0,58 мас. % Ca [24].

Как показано на рисунке 1.1 для усиления антибактериальных свойств в сплав добавляют еще Zn, Cu, Ag.

Однако, несмотря на достаточно хорошую коррозионную стойкость сплава Mg0.8Ca, все еще существует угроза растворения имплантата в организме еще до полного заживления и восстановления кости.

Известно, что магний обладает низкой термодинамической стабильностью ( $E = 2,4$  В против SHE), следовательно, материалы на основе Mg легко окисляются в присутствии воды, тем самым освобождая  $H_2$  газ из воды. Кроме того, формирование защитных, стабильных слоев оксида/гидроксида Mg  $[MgO/Mg(OH)_2]$  на поверхности возможно только в щелочной среде и в отсутствие агрессивных анионов, таких как ионы хлорида, которые присутствуют в жидкостях организма. Внутреннее окружение тела представляет собой тканевую жидкость, которая образует очень реактивный раствор интерстициальной жидкости, окружающий клетки ткани и ионно реагирует с биоматериалами из-за присутствия воды, хлоридов натрия, плазмы, белков и аминокислот [30].

Следовательно, кинетические барьеры, обеспечиваемые высоко защитными пассивными пленками, такими как, например, как на нержавеющей стали или Ti сплавы во многих средах, на сплавах Mg в жидкостях организма не формируются.

Серьезная обеспокоенность в биомедицинском применении магниевых сплавов заключается в том, что анодная реакция растворения (окисления) Mg всегда связана с катодным разложением воды, в результате чего образуется газ  $H_2$  путем прямого восстановления из  $H_2O$ . Если выработка  $H_2$  является достаточно медленной, газ может транспортироваться от места его образования, и можно избежать локального накопления значительных объемов газа. На скорость выделения газа  $H_2$  влияют все факторы, которые влияют на скорость

коррозии, и поэтому будут зависеть от сплава, обработки поверхности, а также от окружающей среды.

Исследователи [31-33] заявляют, что при циклических нагрузках скорость коррозии магниевого сплава AZ91D в моделируемой жидкости тела (SBF) будет в 7-8 раз больше, чем в статическом SBF растворе (рис.1.2). Во время циклических нагрузок происходит растрескивание пленки: образующийся гидроксидный слой на поверхности является нестабильным и внешнее напряжение способствует интенсивному возникновению и распространению микротрещин в слое и выделению ионов магния из подложки [33].

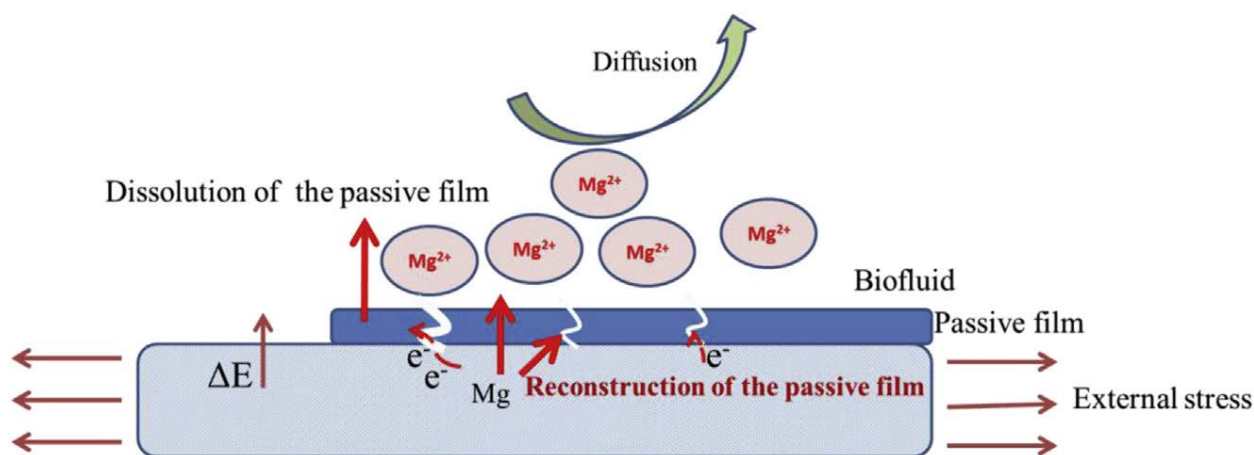


Рисунок 1.2 – схематическое изображение деградации магниевого сплава под воздействием нагрузки в физиологической среде [33]

Другой проблемой является поверхностное подщелачивание области возле имплантата pH (10-12) вследствие растворения Mg. Повышение уровня pH (щелочной среды) может губительно воздействовать на бактерии и клетки в организме.

В дополнение к разнообразию неорганических компонентов жидкостей организма, присутствие органических компонентов, таких как биомолекулы, белки, клетки или бактерии, может дополнительно влиять на реакции коррозии.

Процессы, изображенные на рис.1.3, авторы [29] суммировали следующим образом:

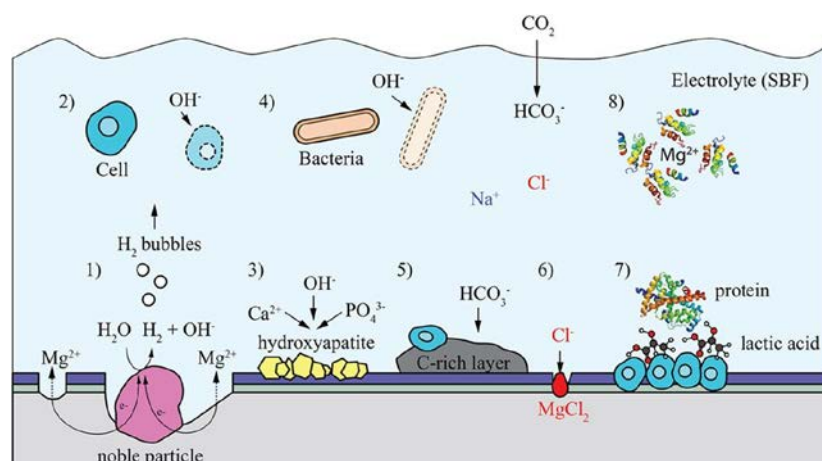


Рисунок 1.3 – схематическое изображение возможных взаимодействий между поверхностью сплава Mg и биологической средой

- 1) Коррозия Mg и выделение  $Mg^{2+}$  приводит к выделению  $H_2$  (г) и подщелачиванию (снижению pH).
- 2) Ионы  $OH^-$ , образующиеся в результате катодной реакции, ассоциируются с растворением Mg.
- 3) Повышенная щелочность способствует гибели бактерий и клеток.
- 4) Хлорид-ионы воздействуют на поверхность сплава, и образуется  $MgCl_2$ .
- 5) Клетки и белки прилипают к поверхности Mg. Клетки на поверхности выделяют молочную кислоту, тем самым немного понижая уровень pH.

Очень важным фактором является взаимодействие продуктов коррозии с окружающими тканями организма. Продукты коррозии магниевых сплавов, включая выпущенные легирующие элементы и газообразные продукты  $H_2$  и  $OH^-$ , имеют значительное влияние на биосовместимость материала. Как уже упоминалось ранее, катионы  $Mg^{2+}$  обычно считаются нетоксичными и даже полезными для многих биологических процессов в организме человека. Было показано, что ионы  $Mg^{2+}$  улучшают пролиферацию и миграцию эндотелиальных клеток.

В отличие от упоминаемого негативного влияния щелочных сдвигов pH на клетки, поверхностное подщелачивание сплавов Mg может быть и полезно.

Фактически, было обнаружено, что металлический Mg обладает значительным антибактериальным действием *in vitro*. Выявлено антимикробное воздействие против *Escheria coli*, *Pseudomona aeruginosa* и *Staphylococcus aureus*, эффект схож с антибиотиком фторхинолоном. Этот антибактериальный эффект явно объясняется щелочным pH в результате растворения Mg, а не высвобождением  $Mg^{2+}$  ионов [29].

Все вышеперечисленные свойства и преимущества магниевого сплава подтверждают тот факт, что данный материал обоснованно претендует на роль имплантата. Однако слишком высокая коррозия все еще является ограничивающим фактором для использования его в качестве имплантируемого материала. Актуальной задачей на сегодняшний день является найти способ увеличения коррозионной стойкости магниевых сплавов.

### **1.3.3 Керамика на основе фосфатов и силикатов кальция**

Керамика уже много лет используется в ортопедических целях в сочетании с традиционными имплантатами для искусственных суставов [17].

Известно, что кальцийфосфатная керамика как материал базируется на аналогичной минеральной фазе, составляющую основу костей и зубов [34], способна также образовывать биохимические связи, таким образом проявляя биоактивные свойства [1]. Наиболее стабильные и менее растворимые из модификаций фосфатов кальция являются кристаллический гидроксиапатит (ГА) ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) и бета-трикальцийфосфат ( $\beta$ -ТКФ) ( $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ ) (табл.1.2). ГА имеет отношение Ca/P схожее с человеческой костью равное 1,67 [35]. К сожалению, применение ГА в качестве биологически активного покрытия ограничивается из-за его хрупкости, высокой стоимости, сложного метода синтеза [36]. Также его недостатком является его низкая растворимость [37].

Таблица 1.2 – кальцийфосфатные соединения [35, 38]

Название	Формула	Ca/P	Растворимость при $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\log(K_{sp})$
$\alpha$ -ТКФ	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	25.5
$\beta$ -ТКФ	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	28.9
ГАП	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	116.8

Трикальцийфосфат, благодаря более высокой растворимости в физиологической среде, проявляет более выраженные биоактивные свойства [37]. ТКФ имеет две модификации –  $\alpha$  и  $\beta$ . Наиболее интересной представляется фаза  $\beta$ -ТКФ (англ.  $\beta$  - TSP) - «истинный ортофосфат кальция»; не может выпадать в осадок из водного раствора, получается только при высокотемпературном отжиге выше  $800^{\circ}\text{C}$ . При температуре, превышающей  $1125^{\circ}\text{C}$  он превращается в  $\alpha$ -трикальцийфосфат. Известно, что трикальцийфосфат является достаточно термостойким материалом, поскольку температура плавления составляет порядка  $1670^{\circ}\text{C}$ .

Несмотря на высокую биологическую активность и  $\alpha$ -ТКФ, и  $\beta$ -ТКФ, следует учитывать, что  $\alpha$ -ТКФ растворяется быстрее, чем  $\beta$ -ТКФ в физиологических условиях [39]. Кроме того, известно, что керамика  $\beta$ -ТКФ активно используется в качестве дентальных и ортопедических имплантатов и, считается биосовместимой и остеокондуктивной [41].

Однако, на сегодняшний день наиболее перспективными материалами для восстановления костной ткани является керамика на основе силикатов кальция. В отличие от керамики на основе фосфатов кальция, такие как ГА или ТКФ, присутствие Si в составе керамики на основе диоксида кремния способствует их биологически активным свойствам [22, 42].

Ионы Ca и Si играют важную роль в зарождении и росте ГАП слоя, и влияют на биологический метаболизм остеобластических клеток, необходимых в процессе минерализации и механизма срастания костей [43].

Одним из представителей силикатной керамики, использующейся в медицине, является волластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ). Он демонстрирует отличную биосовместимость *in vitro* (без образования фиброзного слоя между имплантатом и костной тканью) и хорошие механические свойства, что указывает на то, что волластонит может быть пригодным для восстановления и замены живой кости.

При росте костной ткани необходимыми являются соединения  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  для формирования апатита. Ионы кальция, растворенные из  $\text{CaO}$ , увеличивают перенасыщение окружающей жидкости организма по отношению к апатиту, а гидратированный кремний, образующийся на поверхности керамики, обеспечивает благоприятные места для зарождения апатита.

Известно, что костная ткань не связывается непосредственно с волластонитовой керамикой, а через сформированный на поверхности слой  $\text{Ca/P}$ . Предполагается, что образование апатита на поверхности покрытия очень важно для прямой связи с костной тканью. Стоит также отметить, что скорость образования ГА на поверхности волластонита была выше, чем на других биосовместимых стеклах и стеклокерамике, даже таких как  $\beta$ -ТКФ в растворе SBF [44-46].

По структуре волластонит относится к цепочечным силикатам, образуя удлинённые кристаллы. Структура волластонита составляет бесконечные цепочки, состоящие из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , между которыми располагаются ионы кальция. Причем положение тетраэдров в цепочке искажено, поэтому их повторяемость – через третий тетраэдр (рис.1.4) [46].

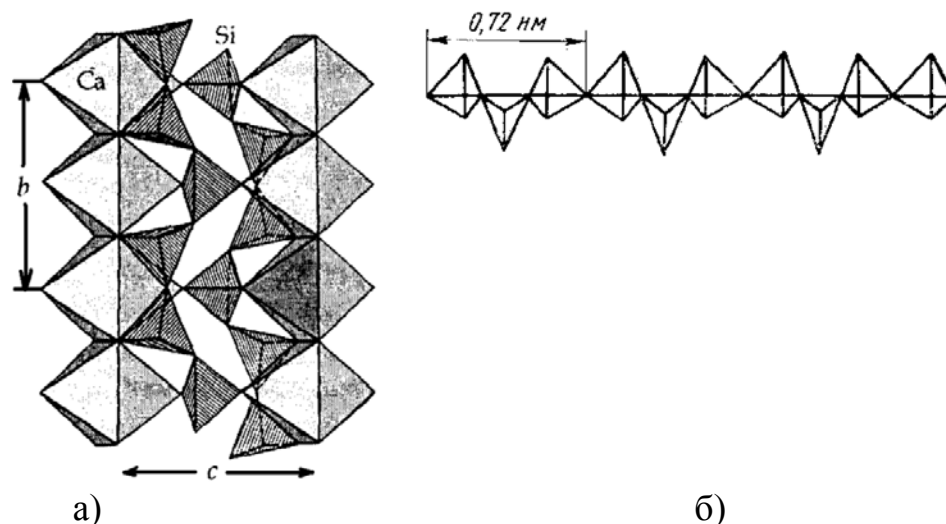


Рисунок 1.4 – кристаллическая структура волластонита (а) и строение его цепочек (б) [47]

Плотность волластонита лежит в пределах  $2,87 - 3,09 \text{ г/см}^3$ . Существует две модификации волластонита:  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  (псевдоволластонит) – высокотемпературная модификация и  $\beta\text{-CaSiO}_3$  (волластонит) – низкотемпературная модификация. Фазовый переход из  $\beta$ - в  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  происходит при температуре  $1125^\circ\text{C}$ .  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  имеет моноклинную сингонию,  $\beta\text{-CaSiO}_3$  – триклинную, температура плавления  $T \approx 1540^\circ\text{C}$ .

Значительным недостатком волластонита является его слишком быстрая биодеградация, а также низкая химическая стабильность является основной проблемой в поддержании долгосрочной стабильности ортопедических имплантатов [48].

### 1.3.4 Керамические материалы системы $\text{MgO-CaO-SiO}_2$

Благодаря широкому диапазону химических составов, можно адаптировать составы керамики на основе диоксида кремния для удовлетворения конкретных требований применения с точки зрения механических свойств, биологической активности и скорости разложения. Например, включение микроэлементов, таких как Mg или Zn, в керамику Ca-Si оказывает значительное

влияние на механические свойства керамики, таких как прочность на изгиб и вязкость разрушения [22].

Было обнаружено, что силикатная керамика в системе  $\text{MgO-CaO-SiO}_2$  (рис.1.5) отвечает требованиям регенерации костей в большей степени, чем биокерамика на основе фосфатов кальция и даже волластонит [10, 46, 48]. На диаграмме представлены соединения, образующиеся в данной системе.

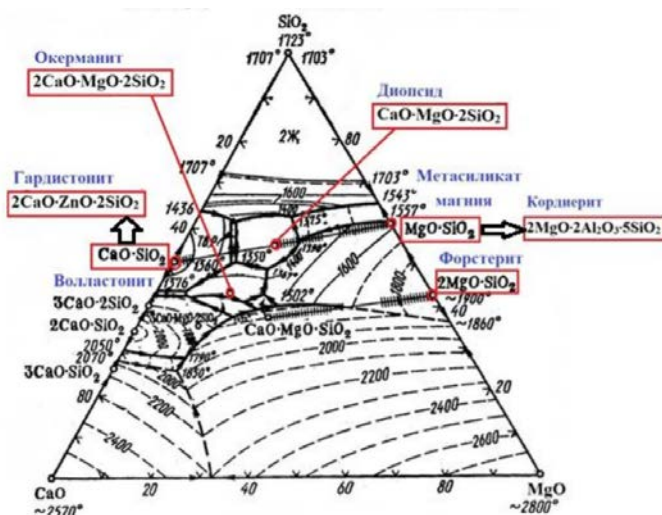


Рисунок 1.5 – диаграмма состояния системы  $\text{MgO-CaO-SiO}_2$

Продукты ионного растворения Ca-, Mg-, Si-содержащей биокерамики обладают способностью регулировать рост и метаболизм клеток, связанных с костью. Ионы Ca, Mg и Si могут активировать экспрессию генов костной ткани, таких как костный морфогенетический белок (BMP) и фактор роста эндотелия сосудов (VEGF), чтобы стимулировать формирование кости и ангиогенез [52].

К системе  $\text{MgO-CaO-SiO}_2$  относят такие наиболее биологически активные соединения, как *окерманит* ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), *диопсид* ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), *бредигид* ( $\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$ ).

Все перечисленные соединения способствуют процессам пролиферации и остеогенной дифференциации [53, 54]. Однако, процессы минерализации и образования апатита происходят с разными скоростями. Например, процессы минерализации *форстерита* ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) протекают менее интенсивно, чем на керамике системы  $\text{MgO-CaO-SiO}_2$  [55].



*Окерманит* ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) в качестве силикатной биоактивной керамики получил большое внимание благодаря своим высоко контролируемым механическим свойствам, биологической активности и менее интенсивной биodeградации, по сравнению с волластонитом. Производные стволовые клетки и остеобласты показали большее усиление пролиферации клеток костного мозга или жировой ткани и остеогенеза на окерманите по сравнению с клетками на  $\beta$ -ТСР [53, 56].

Окерманит представляет собой минерал с полностью изолированной структурой, температурой плавления  $> 1450^\circ \text{C}$  и плотностью  $2,96 \text{ г/см}^3$  [22, 57].

Результаты [58] показали, что среди испытанных стеклокерамических материалов самой низкой биodeградацией обладает *брeдигит* ( $\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$ ), а *диопсид* ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) показывает очень высокую биологическую активность.

Диопсид привлекает большое внимание из-за превосходных механических и биологических свойств по сравнению с ГАП [59, 60]. Например, прочность на изгиб и вязкость разрушения диопсида значительно выше, чем у ГАП [61].

Более того, подробные исследования *in vitro* и *in vivo*, проведенные Nonami, Tsutsumi и Miake et al. подтвердили, что плотные диопсидовые структуры обладают улучшенной биологической активностью по сравнению с другими типами биокерамики, такими как окерманит и бредигит [54].

Диопсид – минерал пироксеновой (цепочечной) группы силикатов, подобной волластониту. Имеет моноклинную сингонию, призматический вид симметрии. Основой кристаллической структуры этих минералов являются связанные между собой в цепочки кремнекислородные тетраэдры, располагающиеся параллельно вертикальной оси кристаллов и обуславливающие спайность по призме. В отличие от волластонита, повторяемость тетраэдров здесь – каждые два тетраэдра (рис.1.6) [47].

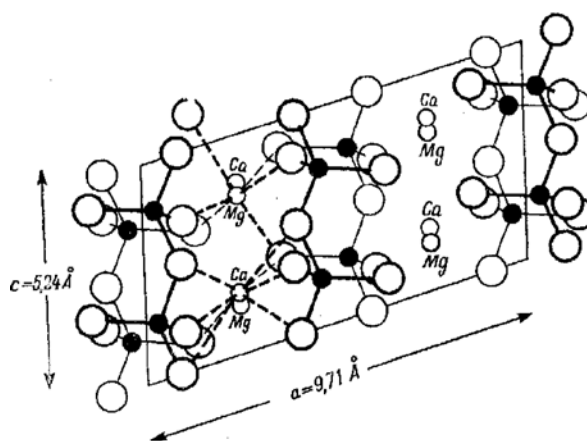


Рисунок 1.6 – кристаллическая структура диопсида [47]

Керамика представляет собой класс материалов, обладающих большим сходством по составу с человеческой костью, однако их слишком высокая хрупкость делает их ненадежными в травматологическом и ортопедическом применении. По этой причине именно металлические материалы, благодаря их внутренней пластичности, более перспективны для изготовления ортопедических и зубных имплантатов [22].

Использование керамики на основе кальций-фосфатов и/или кальций-силикатов в качестве покрытий для магниевых сплавов, с одной стороны, способны защитить сплав от быстрой коррозии, с другой стороны, улучшить биоактивные свойства имплантата.

#### 1.4 Процесс формирования апатита на поверхности силикатной керамики

Основной механизм формирования апатита на поверхности состоит из нескольких этапов. Сначала ионы кальция высвобождаются с поверхности. На следующей стадии на поверхности образуется множество силановых (Si-OH) групп. Сообщалось, что образование силановых связей на поверхности материала имеет важное значение для образования ГА, поскольку оно обеспечивает благоприятные места для зарождения ГА путем растворения заметного количества ионов кремния (рис.1.7) [49].

Группы Si-OH делают структуру апатита гетерогенной, а ионы Ca усиливают ионную активность и нуклеацию апатита. Когда ядра апатита образуются на поверхности, они самопроизвольно растут с использованием ионов фосфата кальция (CaP) из SBF.

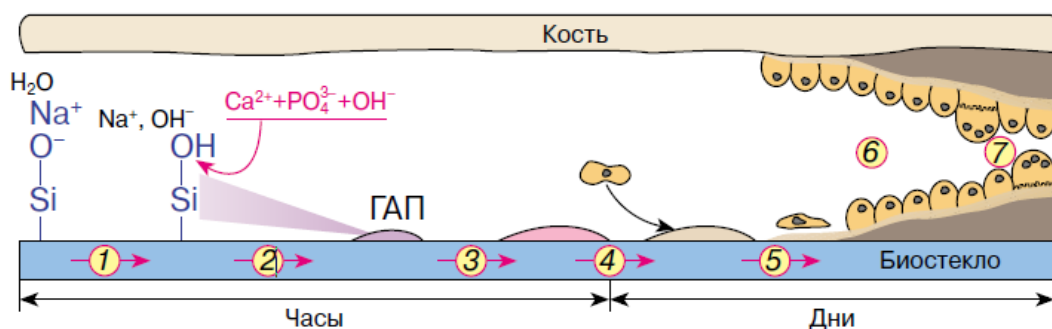


Рисунок 1.7 – процесс зарождения ГАП и формирование новой костной ткани [50]

В модели осаждения апатита Li et al. применили теорию «заряженной поверхности», где осаждение апатита на поверхности биологически активного стекла, пропитанного SBF, обусловлено образованием двойного электрического слоя в системе раствор-стекло. Когда волластонитовое керамикоподобное покрытие погружается в SBF, ионы кальция в покрытии сначала обмениваются  $H^+$  с раствором, что приводит к образованию силанольных групп (Si-OH) в поверхностном слое, повышению pH и, наконец, образованию отрицательно заряженной поверхности с функциональной группой (Si-O). Ионы Ca в растворе SBF сначала притягиваются к границе раздела между покрытием и раствором, и, таким образом, ионная активность апатита на границе раздела становится достаточно высокой, чтобы осадить апатит на поверхности покрытия [51].

## 1.5 Био-нанокомпозитные покрытия

Существует два метода повышения коррозионной стойкости и механических характеристик Mg. Первый метод – легирование Mg для разработки нового сплава, который обладает желаемыми свойствами. С этой целью Mg легируется различными элементами, такими как Ca, Zn, Sr, Zr, Cu, Si, Al и т.д., которые играют ключевую роль в улучшении биомеханических свойств Mg сплавов. Однако легирующие элементы имеют ограниченную растворимость в Mg и влияют на его биосовместимость. Тем более не существует единого легирующего элемента, который улучшает все свойства Mg для конкретного медицинского применения. Второй метод заключается в модифицировании поверхности Mg и его сплавов путем нанесения биосовместимых покрытий. Модификация поверхности может улучшить коррозионную стойкость и усилить биоактивные свойства материалов на основе магния. Данный метод является наиболее эффективным для улучшения поверхностных свойств и коррозионной стойкости сплавов на основе магния, используемых в биомедицинском применении [24].

Кальцийфосфатная керамика на основе гидроксиапатита является очень важным компонентом неорганической фазы натуральной кости из-за его особого химического состава и структурного сходства с минеральной частью твердых тканей и поэтому широко используется в различных клинических областях, таких как стоматология и ортопедия [58, 59].

С другой стороны, уже известно, что керамика в системе  $\text{MgO-CaO-SiO}_2$  также способствует интенсивному росту и метаболизму клеток-остеобластов. Из п.1.5 следует, что механические свойства волластонита, окерманита, диопсида значительно выше, чем у ГА [62].

Одним из наиболее перспективных направлений развития медицинского материаловедения на сегодняшний день является получение нанокомпозитных материалов, состоящих из несколько нанокристаллических фаз. Например,

композитные покрытия на основе фосфатов и силикатов кальция обладают многими преимуществами, такими как высокая биологическая активность, способность ускорять реакцию при заживлении кости и хорошие механические свойства [63, 64].

## **1.6 Модифицирование поверхности путем нанесения биопокрытий**

Модифицирование поверхности биоматериалов для улучшения его механических, биосовместимых свойств путем нанесения покрытий или тонких пленок является распространенным и эффективным методом [65].

Методы осаждения тонких пленок можно разделить на две группы в зависимости от характера процесса осаждения, химического или физического. В основном, химические методы, такие как химическое осаждение из паровой фазы (CVD) и золь-гель, включают газофазные или жидкофазные химические реакции, тогда как физические методы обычно включают испарение (переход материала в паровую фазу и последующей конденсацией с образованием пленок) и распыление [64].

*Химическое осаждение из паровой фазы (CVD – Chemical vapor deposition)*, как правило, используется для нанесения покрытия на материалы со сложной геометрической формой. CVD метод подразумевает химическую реакцию с газообразными реагентами, контактирующими с нагретой поверхностью [66]. Продукты этой химической реакции осаждаются тонкими слоями на поверхности подложки, а побочные продукты выводятся из системы. Конечный продукт представляет собой тонкое покрытие, которое контролируется в процессе нанесения как количественно (высокая чистота с точным контролем химического осаждения продукта), так и качественно (топография поверхности, количество слоев). Несмотря на то что этот процесс дает значительные преимущества, заметными недостатками являются имеют

летучесть газов-прекурсоров при комнатной температуре и температуру подложки, при которой происходит процесс, вплоть до 1600 °С [67, 68].

Как пример CVD метода, *плазменное химическое осаждение из газовой фазы*, используется для нанесения биосовместимых покрытия. Плазма вместо тепловой энергии используется главным образом для активации ионов и радикалов в химических реакциях, приводящих к образованию слоя на подложке [65].

*Золь-гель* синтез также относится к химическим методам осаждения и направлен на образование минеральных фаз, полученных в результате полимеризации небольших молекулярных предшественников [67].

Все золь-гель методы включают две отдельные фазы: раствор и гелеобразование. Как следует из названия, золь представляет собой коллоидную суспензию твердых частиц, тогда как гель представляет собой взаимосвязанную сеть частиц твердой фазы, которые образуют непрерывную единицу во всей вторичной, обычно жидкой, фазе. В рамках технологии золь-гель эти фазы сохраняются, хотя и проходят химические реакции, которые происходят во время эволюции геля, и ими можно управлять различными способами; например, изменение исходных предшественников, времени, отведенного для гелеобразования, катализаторов, условий гелеобразования или физической обработки самого геля. Золь-гель процессы позволяют образовывать твердые материалы путем гелеобразования растворов и могут быть использованы для получения большого разнообразия полезных морфологий [69].

Полученные из геля материалы являются отличными модельными системами для изучения и контроля биохимических взаимодействий в ограниченных матрицах с повышенной биологической активностью из-за химически активной и большой удельной поверхности, микро- / нанопор [70].

Золь-гель процесс обеспечивает ключевые преимущества, такие как низкие температуры синтеза и огромное количество доступных предшественников. Основным недостатком данного метода является стоимость,

связанная с предшественниками, а также время, затраченное на получение данного покрытия [69].

*Физическое осаждение из паровой фазы (CVD – Physical vapor deposition)* представляет собой процесс формирования на подложке тонкой твердой пленки, состоящей из субмикронных частиц, возникающих в результате испарения частиц или механического удаления их от мишени [71]. PVD обычно проходит в вакуумной камере с давлением порядка  $10^{-2}$  Па. Основным тип PVD, использующийся для биомедицинских покрытий - распыление.

*Магнетронное распыление* представляет собой процесс физического выбивания атомов из мишени-катода ионами рабочего (инертного) газа, образующимися в плазме аномального тлеющего разряда, и, как следствие, распыление выбитых атомов на подложку [68, 72].

Важными параметрами в магнетронном распылении являются мощность магнетрона, плотность ионного тока, смещение подложки, давление газа, состав мишени и температура подложки [73], которые можно варьировать и получать покрытия с заданными свойствами.

Для распыления диэлектрических биоматериалов, как гидроксиапатит, используют метод высокочастотного магнетронного распыления [74, 75].

Покрyтия, полученные методом MPC, обладают высокой адгезионной прочностью, высокой плотностью, малой дефектностью. Сам метод является гибким, поскольку позволяет варьировать элементный состав покрытия путём изменения состава исходной мишени для распыления, либо параметров напыления. Метод распыления для осаждения пленок является хорошо предсказуемым и стабильным [65, 74].

Основной недостаток методов PVD/CVD - процессы требуют строго контролируемого оборудования и вакуумных камер, что значительно увеличивает стоимость. Использование вакуума значительно увеличивает время получения изделия [68].

*Плазменное распыление* является наиболее распространенным методом для получения керамических материалов.

Типичная конструкция плазменной горелки включает катод и сопло анода, которые расположены на небольшом расстоянии друг от друга, около 1 мм [76].

В процессе суспензионного плазменного напыления (SPS) часто используется суспензия субмикронных порошков для инъекции материала покрытия в плазменную горелку. Таким образом, наночастицы, диспергированные в суспензии, могут быть непосредственно введены в плазменную горелку [77]. Высокая энергия высокочастотной электрической дуги, зажженной между анодом и катодом с помощью плазмообразующего газа (Ar, He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> или их смесей), плавит и распыляет частицы на подложку с высокой скоростью [66]. Ускоренные и расплавленные частицы порошка покидают плазменную струю в виде потока расплавленных частиц. Расплавленные частицы бомбардируют поверхность подложки, где они охлаждаются, образуя покрытие. При этом, температура подложки остается ниже 100 °С. Толщина покрытия варьируется от 0,3 до 1 мм, но может быть и до 5 мм [76]. Главными недостатками этого метода является низкая пористость покрытий, а также осаждение покрытий из фосфата кальция может происходить с низкой адгезией к подложке, что еще больше сокращает срок службы имплантата [68].

### **1.7 Получение биосовместимых покрытий методом микродугового оксидирования**

*Микродуговое оксидирование* (МДО), также называемое *плазменным электролитическим, анодным искровым* осаждением, является относительно новым методом обработки поверхности материалов для формирования керамикоподобных покрытий на металлах вентильной группы, таких как



алюминий, магний, титан и их сплавы в среде электролита при подаче напряжения на образец-электрод [78].

Качество МДО покрытий может контролироваться техническими параметрами, такими как состав и температура электролита, состав подложки, напряжение, плотность тока и длительность процесса [79].

Процесс микродугового оксидирования включает в себя несколько стадий, протекающих последовательно и/или параллельно:

- 1) *Стадия безискровая.* Происходит рост тонкого оксидного слоя, процесс аналогичен анодированию. Тонкая оксидная пленка может иметь большое количество дефектов. Этот период очень короткий.
- 2) *Искровая стадия.* Появляются искры, мигрируют и равномерно распределяются по поверхности металла.
- 3) *Стадия образования микродуговых разрядов.* Увеличиваются размеры и интенсивность искр, мигрирующих к поверхности металла. Стадия микродуговых разрядов может длиться 5–60 мин.
- 4) *Переход микродуговых разрядов в дуговые.* Размеры разрядов еще больше увеличиваются, что приводит в итоге к частичному разрушения покрытия и даже образца [80-82].

В начальный момент времени, сразу после подачи напряжения на подложку начинают протекать процессы по механизму анодного окисления металла в водном растворе электролита, это сопровождается ростом толщины внутреннего барьерного оксидного слоя [83]. Происходит перераспределение напряженности электрического поля: отрицательные ионы, скапливающиеся около барьерного слоя со стороны электролита, формируют на его поверхности отрицательную область пространственного заряда – локальный квазикатод [84].

Вследствие бомбардировки барьерного слоя электронами и отрицательно заряженными ионами, полученными вследствие диссоциации молекул под действием разности потенциалов, в тонком слое возникают поры (рис.1.8).

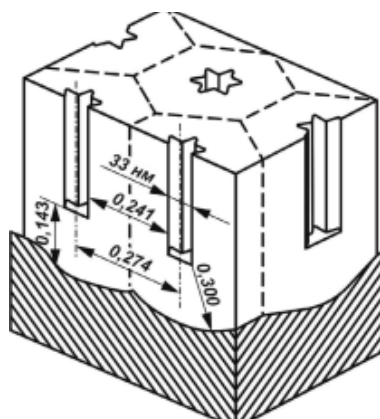


Рисунок 1.8 - изображение барьерного слоя с порами на металлической подложке по модели Кепплера [35]

Разогрев оксидного слоя при протекании тока, возникающий вследствие выделения джоулева тепла, ведет к вскипанию электролита у дна пор и образованию парогазовых пузырей. Парогазовый пузырь имеет в своем объеме как электроны, так и ионы. Под действием электрического поля они ускоряются и бомбардируют слой на дне поры, тем самым еще сильнее разогревая пузырь.

Повышение температуры на границе оксидный слой/металлическая подложка влечет за собой процессы термоэлектронной эмиссии, которые ведут к возникновению электронных лавин, что в итоге и является причиной электрического пробоя и зажигания микродугового разряда (рис.1.9).

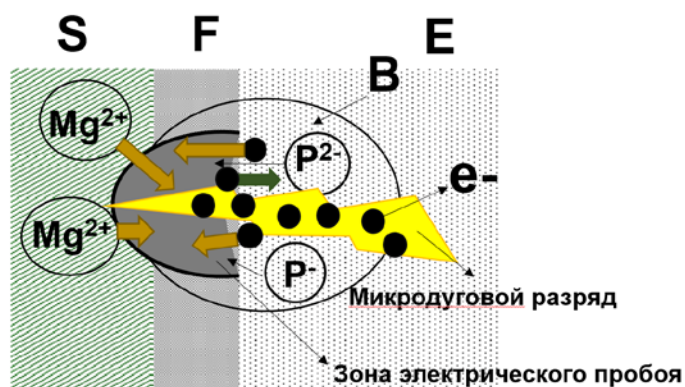


Рисунок 1.9 – схема образования микродугового разряда на поверхности оксидного слоя металлической подложки в среде электролита: **S** – Подложка; **F** – Оксидный (барьерный) слой; **E** – Электролит; **B** - Пароплазменный пузырь.

Таким образом, пузырь наполняется плазмой и образуется канал разряда, формируя проводящую систему металл(анод) – оксид – электролит [84, 85]. В этой области происходят плазмохимические реакции и высокотемпературные фазовые превращения, поскольку температура в пробойном канале может достигать 10000 К, а также происходит затягивание вещества электролита в покрытие [87].

В силу разогрева плазма расширяется, таким образом вытягивая пузырь в сторону устья поры (рис.1.10). Когда плазменный пузырь выходит из поры, он начинает расширяться, увеличивая площадь поверхности, что приводит к охлаждению катода и затуханию разряда и схлопыванию пузыря.

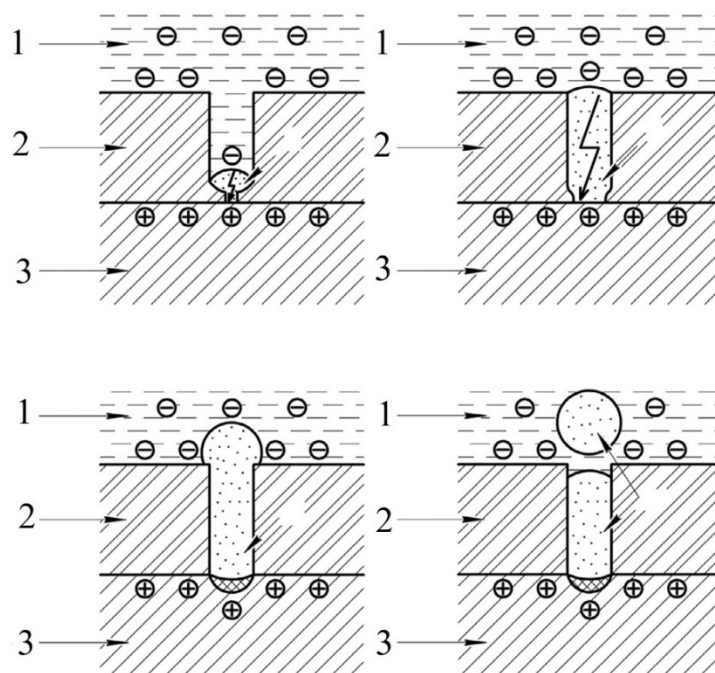


Рисунок 1.10 – развитие микроразряда с мобильным жидким катодом: а) формирование микроразряда; б) развитие микроразряда; в) изменение геометрии, охлаждающегося катода и прекращение горения микроразряда; д) выход плазменного пузыря на поверхность (1) металлическая подложка, (2) оксидное покрытие, (3) электролит, и (4) формирование плазмы [84].

Известно, что на начальной стадии процесса МДО глубина пор очень невелика. Плазменный пузырь выходит на поверхность уже в момент образования микроразряда, «холодный» катод не обеспечивает процесс термоэмиссии электронов и сразу после пробоя разряд гаснет. Для данной стадии процесса характерны искровые разряды. С увеличением толщины покрытия и глубины пор разряд приобретает характер микродугового.

Разрядный промежуток микродуги заполняет плазма, которая состоит из электронов, ионов, нейтральных частиц и молекул газа, и которую по праву можно считать термодинамически равновесной, поскольку процесс протекает при атмосферном давлении и на определенной глубине электролита.

Особенно важным параметром МДО, как указано выше, является плотность тока процесса. Ток процесса, согласно модели эквивалентных

сопротивлений, состоит из тока, протекающего через оксидное покрытие в процессе электрохимического окисления и тока микроразрядов. Увеличивая общий ток, мы увеличиваем ток микродуговых разрядов, а, следовательно, и количество, и интенсивность микроразрядов. Увеличение количества микроразрядов уменьшает площадь поверхности, на которой могут протекать процессы анодного окисления. То есть рост плотности тока процесса МДО изменяет соотношение процессов, участвующих в формировании покрытия [86].

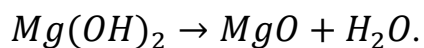
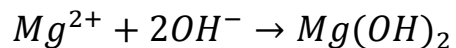
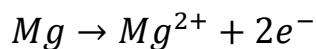
В конце процесса МДО площадь поверхности покрытия можно разделить на две зоны: зона плазмохимических реакций и зона поверхности пор, закрытых кристаллизованными «пробками». Зоны анодного окисления уже не наблюдаются [83].

Процесс МДО будет протекать до тех пор, пока толщина и сопротивление покрытия не достигнут тех величин, при которых уже не будет образовываться новых разрядов на поверхности, и площадь поверхности пор с закрытыми кристаллизованными пробками станет приближена к 100%. В конечном итоге плотность тока станет равным нулю.

Синтезированные МДО покрытия обладают сильной адгезией к подложкам. Кроме того, МДО может контролировать морфологию и толщину покрытий, варьируя параметрами процесса, такими как напряжение – для потенциостатического режима и плотность тока – для гальваностатического режима, время обработки. Микродуговые покрытия способны улучшить коррозионную стойкость, износостойкость и другие функциональные свойства [88]. Метод позволяет получать биопокрытия с пористой структурой на имплантатах сложной геометрической формы [8].

Еще одной особенностью плазменного электролиза является формирование особых структур на поверхности, таких как метастабильные высокотемпературные фазы, сложные смешанные соединения, стеклофазы и т.д. [89].

Известно, какие химические реакции протекают в процессе микродугового оксидирования в среде щелочного электролита на магниевой подложке из магниевых сплава [90]:



Процесс формирования оксидного слоя начинается с растворения магниевой подложки, а затем гидроксильная группа  $[OH]^{-}$ , присутствующая в водном растворе щелочного электролита взаимодействует с ионами магния, образуя гидроксидный слой, который распадается на молекулу воды и оксид магния [90].

## **2. Объект и методы исследования**

### **2.1 Подготовка образцов сплава Mg0.8Ca для нанесения покрытий**

Для исследования были использованы образцы – металлические пластины из магниевого сплава Mg0.8Ca размером 10x10x1 мм<sup>3</sup>.

Первоначально образцы шлифовали с использованием шлифовальной бумаги P400, затем на P600 и на P1000. Затем подготовка образцов к нанесению покрытия включала в себя обезжиривание поверхности ПАВ раствором после механической обработки, очистку спиртом в ультразвуковой мойке в течение 15 минут, промывку в дистиллированной воде в течение 5-10 минут, и сушку в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 150 °С.

### **2.2 Нанесение покрытий методом МДО**

#### **2.2.1 Установка для нанесения покрытий методом МДО**

Для получения покрытий на сплаве Mg0.8Ca методом МДО использовали опытно-промышленную установку «MicroArc 3.0 system», которая была разработана и изготовлена в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (ООО «ТИЭМ», Россия).

MicroArc 3.0 (рисунок 2.1) включает в себя импульсный источник питания, компьютер для задания параметров процесса МДО, гальваническую охлаждаемую ванну и комплект титановых электродов.

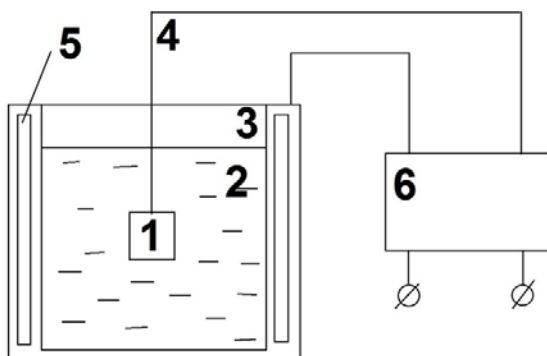


Рисунок 2.1 - схема установки МДО: 1 – образец - анод; 2 – электролит; 3 – гальваническая ванна; 4 – электрод-держатель; 5 – система охлаждения; 6 – импульсный источник питания

Данная установка позволяет наносить покрытия на металлические медицинские имплантаты, при варьировании режимов МДО в широких пределах и, тем самым, выполнять исследовательские работы (рис.2.2).



Рисунок 2.2 – фотография установки Microarc 3.0 System

Установка позволяет за один цикл наносить покрытия одновременно на серию изделий (общей площадью – более 200 см<sup>2</sup>) благодаря высокой мощности.



## 2.2.2 Разработка состава электролитов для нанесения микродуговых покрытий

Выбор электролита является одной из важных задач для осуществления процесса МДО. В данной работе применяли щелочной электролит, являющийся по своему составу дисперсной системой.

В электролит №1 последовательно добавляли: гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ) – для получения щелочной среды с  $\text{pH}=10-11$ ; фторид натрия ( $\text{NaF}$ ) – для защиты магниевой подложки от электрохимических коррозионных процессов в процессе МДО; силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n(\text{SiO}_2)$ ); порошок волластонита ( $\text{CaSiO}_3$ ) (размер частиц от 10 – 60 мкм) (рис.2.3).

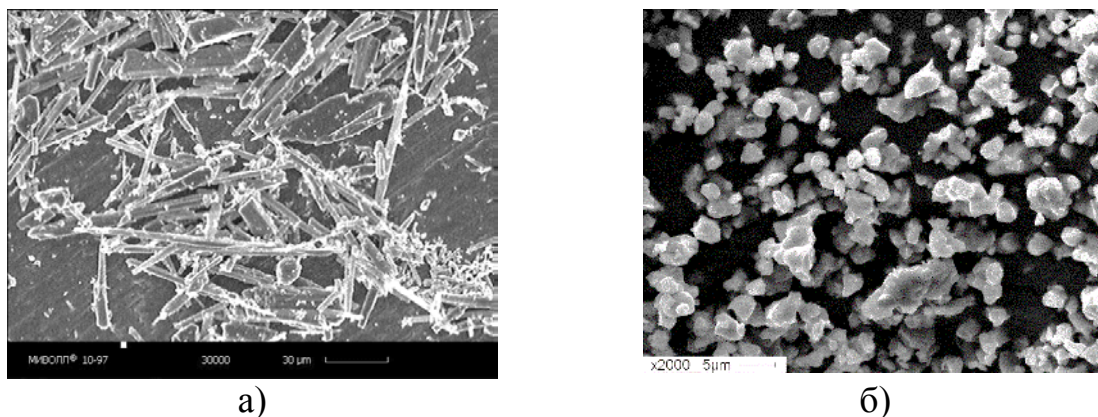


Рисунок 2.3 – РЭМ-изображения а – порошка волластонита ( $\text{CaSiO}_3$ ), б – трикальцийфосфата ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )

Для получения силикатных-фосфатных покрытий в электролит №2 кроме перечисленных компонентов добавляли тонкодисперсный бета-ТКФ ТКФ ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) (размер частиц 2–5 мкм) (рис.2.3).

## 2.2.3 Режим и параметры формирования КФ биопокрытий

В данной работе покрытия на сплав  $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}$  наносили в анодном потенциостатическом режиме. Данный режим позволяет получать покрытия с

оптимальными свойствами – толщиной, шероховатостью, пористостью, обеспечивающими остеокондуктивные и/или остеоиндуктивными свойствами имплантата. Основными параметрами процесса являются плотность тока, амплитудный ток, напряжение процесса, частота следования импульсов, длительность импульсов и время нанесения покрытия. В таблице 2.1 приведены рабочие значения параметров процесса.

Таблица 2.1 – Параметры процесса МДО

Напряжение (U), В	350 – 500
Частота следования имп-ов (f), Гц	50
Длительность имп-ов (L), мкс	100
Время осаждения покрытий, мин.	5

### **2.3 Исследование морфологии поверхности и элементного состава покрытий методом растровой электронной микроскопии**

С помощью растровой электронной микроскопии стало возможным исследовать морфологию поверхности покрытий. Достаточно легко управлять электронами, используя электрическое и магнитное поля, которыми возможно фокусировать потоки электронов на материал. Принцип действия растрового электронного микроскопа состоит в проникновении электронов в тонкий слой материала, после чего образуются отраженные и рассеянные электроны, которые регистрируются, преобразовываются в электрические сигналы. Затем эти сигналы усиливаются и подаются на электронно-лучевую трубку [94].

Морфологию поверхности микродуговых биопокрытий наблюдали с использованием метода растровой электронной микроскопии на приборе LEO EVO 50 с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех», г. Томск). Съемку проводили при напряжении 20 кВ. увеличение изображения образцов составляло от 500 – 5000 крат. Элементный анализ

покрытия проводили с помощью приставки для энергодисперсионного микроанализа.

## **2.4 Исследование фазового состава и микроструктуры покрытий методами рентгенофазового анализа**

Метод рентгенофазового анализа является очень важным экспериментальный методом и уже давно используется для решения вопросов, связанных с кристаллической структурой объемных твердых тел, включая постоянные решетки и кристаллографию, идентификацию неизвестных материалов, ориентацию монокристаллов и предпочтительную ориентацию поликристаллов, дефектов, напряжений и т. д. Данный метод исследования является неразрушающим и не требует сложной подготовки образца или удаления пленки с подложки [95].

В его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей по закону Вульфа-Брэгга (1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Фазовый состав КФ биопокрытий исследовали на дифрактометре ДРОН-7 (ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех», г. Томск).

В исследовании использовали следующие параметры: монохроматическое кобальтовое излучение с длиной волны  $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ ; угол сканирования от 5 до 90°; шаг сканирования по шкале  $2\theta$  0,02 – 0,03°; время экспозиции в точке составлял 3 секунды.

## **2.5 Исследование микроструктуры и фазового состава методом просвечивающей электронной микроскопии**

Просвечивающая электронная микроскопия – незаменимый метод исследования нано- и микроструктур.

Также, как и растровый электронный микроскоп, ПЭМ имеет вакуумную систему для получения давления порядка  $10^{-4}$  Па.

Суть процесса состоит в том, что на образец падает электронный пучок, который сначала проходит через линзу конденсатора (линзу электромагнитного конденсатора). Пропущенный пучок формирует изображение, которое увеличивается электромагнитным объектив и линзой проектора и просматривается на экране (или фотографируется). При работе электроны испускаются из пистолета и обычно ускоряются до значений от 125 до 300 кэВ или выше (например, 1 МэВ в некоторых микроскопах). Большое увеличение в методах ПЭМ является результатом использования малых эффективных длин волн. Согласно отношению Деброль (2),

$$\lambda = h/(2mqV)^{1/2} \quad (2)$$

где  $m$  и  $q$  - масса и заряд электрона, а  $V$  - разность потенциалов [96].

Исследование микроструктуры КФ биопокровов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2100 в ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН. В процессе исследования применяли ускоряющее напряжение 80 – 200 кВ.

## **2.6 Исследование структуры покрытий методом ИК-спектроскопии**

Метод инфракрасной (ИК) спектроскопии используется для структурного анализа органических веществ. Спектры, полученные в результате исследования, как правило, регистрируются в интервале частот от 4000 до 400

см<sup>-1</sup>. В инфракрасной области поглощением обладают молекулы, дипольные моменты, которых изменяются при возбуждении колебательных движений ядер.

Применение инфракрасных спектров для исследования строения основано, главным образом, на использовании характеристических полос поглощения. Такими характеристическими полосами поглощения обладают группы OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, C=O, C=N- и др.

ИК-спектроскопия бывает также незаменима для определения функциональных групп молекулы.

Спектры микродуговых покрытий снимались на ИК-спектрометре ((ALPHA (BRUKER) г. Эссен, Германия) непосредственно на образцах с покрытиями в отраженном свете в диапазоне волновых чисел 4000–500 см – 1.

## **2.7 Исследование биорезорбции микродуговых покрытий**

Эксперимент по биорезорбции покрытий и чистого сплава Mg<sub>0.8</sub>Ca проводили по ГОСТ ISO 10993 -15-2011 в физиологическом водном растворе с 0,9% NaCl в течение 16 суток. Каждый образец погружали в 80 мл раствора и ставили в термостат с поддержанием постоянной температуры 37 °С.

Для проведения эксперимента использовали электрический суховоздушный термостат ТС-1/80 СПУ. Предприятие-изготовитель термостата – ОАО «Смоленское СКТБ СПУ». Данное устройство предназначено для получения и поддержания внутри рабочей камеры стабильной температуры, необходимой для проведения бактериологических и серологических исследований. Термостат ТС-1/80 СПУ отнесен к виду климатического исполнения – УХЛ4.2 по ГОСТ 15150. Температурный диапазон – от +5 до +60 °С.

Каждые двое-трое суток образцы вынимали, промывали в дистиллированной воде, высушивали в сушильном шкафу, затем проводили

измерения массы и исследовали поверхность с помощью оптического металлографического микроскопа.

## **2.8 Исследование цитотоксичности микродуговых покрытий**

Для проведения исследования были использованы фибробласты эмбриональной ткани мыши, которые были предоставлены ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» (Россия). Клетки культивировали в среде Игла MEM (Lonza, Швейцария) с добавлением 10 % фетальной бычьей сыворотки (FBS, Hyclone, US) и 5 % пенициллин-стрептомицина-глутамина в сосудах площадью 75 см<sup>2</sup> при 37 °C в увлажненной атмосфере 5% CO<sub>2</sub> /95% воздуха (Sanyo, Japan).

Культуру клеток рассевали в культуральные 24-луночные планшеты (общий объем 2 мл) в количестве 70000 клеток на одну лунку. В каждую лунку помещали исследуемые образцы. Клетки инкубировали в течение 48 часов. Подсчет клеток проводили в гемоцитометре, используя витальную окраску трипановым синим. За отрицательный контроль принимали исходную клеточную культуру, которая не контактировала с исследуемыми образцами. Для статистической обработки результатов применяли параметрические методы при уровне значимости  $p \leq 0,05$ .

#### **4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

В России практически полностью отсутствует промышленное производство биосовместимых материалов, также, как и изделий из них. Между тем, спрос на такие материалы и медицинские изделия остается высоким и в полной мере не удовлетворен. Например, только потребность в эндопротезировании крупных суставов оценивается в 300-400 тыс. операций в год, тогда как фактически выполняется не более 100 тыс. таких операций.

Коммерциализация технологии производства резорбируемых имплантатов с биоактивным покрытием, обладающих высокой способностью к остеиндукции и остеогенезу, с регулируемыми физико-химическими свойствами для ортопедии, стоматологии перспективна, и с целью обоснования перспектив проведена технико-экономическая оценка рыночного потенциала полученных результатов.

##### **4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

В настоящей работе используются материалы для создания имплантатов, используемых для травматологии, ортопедии и дентальной хирургии. Мировой рынок биоматериалов широко классифицируется по металлам, керамике, полимерам и природным биоматериалам. Рынок применения для биоматериалов широко сегментирован в ортопедическую, сердечно-сосудистую, стоматологическую, тканевую инженерию, пластическую хирургию.

## 4.2 Потенциальные потребители

Конечные потребители продуктов, которые будут созданы на основе разработанной технологии – сотни тысяч пациентов (только в России), которые нуждаются в восстановлении или замене поврежденных или пораженных органов и тканей.

Биорезорбируемые имплантаты с биоактивным покрытием используются в ортопедии как продукты замены костной ткани, для восстановления или для временной замены частей костной ткани опорно – двигательного аппарата, без повторных операций по удалению имплантата.

## 4.3 Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения (таблица 4.1).

Разработка 1– силикатно-фосфатное биопокрытие на сплаве Mg0.8Ca методом МДО.

Конкурирующими материалами выбраны: **Разработка 2** – Трикальцийфосфатное биопокрытие на сплаве Mg0.8Ca ВЧ-магнетронным распылением; **Разработка 3** – Силикатно-фосфатное биопокрытие на Ti–6Al–4V методом МДО.



Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		1	2	3	1	2	3
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
1. Биологическая активность	0,12	5	4	3	0,6	0,48	0,36
2. Нетоксичность	0,1	5	5	3	0,5	0,5	0,3
3. Надежность материала – имплантата (биомеханические свойства)	0,08	5	4	5	0,4	0,32	0,4
4. Антимикробный эффект имплантата	0,06	4	5	4	0,24	0,3	0,24
5. Коррозионная стойкость	0,1	4	4	5	0,4	0,4	0,5
6. Способность к биорезорбции имплантата	0,12	5	4	3	0,6	0,48	0,36
7. Безопасность	0,08	5	5	4	0,4	0,5	0,32
8. Сложность получения покрытия	0,05	4	5	4	0,2	0,25	0,2
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>							
1. Конкурентоспособность продукта	0,05	5	4	4	0,25	0,2	0,2
2. Уровень проникновения на рынок	0,04	3	4	5	0,12	0,16	0,2
3. Цена	0,07	3	4	5	0,21	0,28	0,35
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	3	0,4	0,4	0,24
5. Финансирование научной разработки	0,05	4	4	4	0,2	0,2	0,2
<b>Итого</b>	<b>1</b>				<b>4,52</b>	<b>4,47</b>	<b>3,87</b>

Расчет конкурентоспособности, на примере стабильности срабатывания, определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot \bar{B}_i = 0,1 \cdot 3 = 0,3,$$

где  $K$  – конкурентоспособность проекта;  $B_i$  – вес показателя (в долях единицы);  $\bar{B}_i$  – балл показателя.

Таким образом, конкурентоспособность научной разработки составила 4,52, в то время как у конкурентов 4,47 и 3,87, соответственно. Результаты показывают, что данная научно-исследовательская разработка является

конкурентоспособной и имеет полное преимущество по таким показателям, как биологическая активность, способность к биорезорбции, которые являются для имплантируемого материала наиболее важными.

#### 4.4 SWOT-анализ

**SWOT** – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Матрица SWOT

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>S1. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии получения покрытий.</p> <p>S2. Экологичность технологии.</p> <p>S3. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями.</p> <p>S4. Работа с материалами, обладающими очень высокими биоактивными/резорбируемыми свойствами.</p> <p>S5. Способность получения покрытий с очень развитой морфологией поверхности</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>W1. Сложность и стоимость проведения биомедицинских исследований.</p> <p>W2. Большой срок поставок материалов и комплектующих, используемых при проведении научного исследования (сплав Mg0.8Ca –Германия).</p> <p>W3. Использование только одного режима процесса МДО</p> <p>W4 Проблемы с материально-техническим обеспечением лаборатории.</p>
<p><b>Возможности:</b></p> <p>O1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p> <p>O2. Использование инфраструктуры ИФПМ СО РАН, Томск</p> <p>O3. Появление дополнительного спроса на новый</p>	<p>O3S2S3Появление спроса на новый продукт может быть увеличен за счет технологичности и экологичности продукта, а также низкой стоимости производства</p> <p>O3S4S5 Дополнительный спрос на материалы из-за увеличения числа повторных операций по удалению импланта</p>	<p>O1O2W2 Разработка сплава Mg0.8Ca используя инфраструктуру ИФПМ и ТПУ, для уменьшения времени на транспортировку из Германии</p> <p>O1O2 O4W3W4 Проведение более широких исследований по методу МДО для нанесения покрытий, используя различные режимы</p>

<p>продукт в связи с острой проблемой повторных операций</p> <p>О4. Использовать инфраструктуру коллег из университетов дальнего зарубежья.</p> <p>В5.</p>	<p>О1О2S4S5При использовании инновационной инфраструктуры ТПУ, ИФПМ СО РАН упрощаются процессы обработки данных экспериментов, улучшается чистота экспериментальных результатов</p> <p>О4S4 Закупать биосовместимые сплавы и материалы с лучшими физико-химическими показателями у зарубежных партнеров</p>	<p>О2О4W4Точное исследование и проверка свойств, используя зарубежное оборудование и опыт иностранных коллег</p>
<p><b>Угрозы:</b></p> <p>Т1. Развитая конкуренция технологий нанесения биопокровов и биосовместимых материалов</p> <p>Т2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p> <p>Т3. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции</p>	<p>Т1S4S5Продвижение новой технологии с целью появления спроса путем написания статей в иностранные журналы</p> <p>Т3S2 Использование электролитов, не образующих вредные летучие соединения</p>	<p>Т1W1 Отсутствие спроса на новые технологии, могут ограничить поступление финансовых средств</p> <p>Т1W3W4Данные результаты НИР можно дополнить, что дает большое пространство для дальнейших исследований.</p>

Таблица 4.3 – Связь сильных сторон с возможностями

	S1	S2	S3	S4	S5
O1	-	-	-	+	+
O2	-	-	-	+	+
O3	-	+	+	+	+
O4	-	-	-	+	-

Таблица 4.4 – Связь слабых сторон с возможностями

	W1	W2	W 3	W4
O1	-	+	+	+
O2	-	+	+	+
O3	-	-	-	-
O4	-	-	+	+

Таблица 4.5 – Связь сильных сторон с угрозами

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
T1	-	-	-	+	+	-	-
T2	-	-	-	-	-	-	-
T3	-	+	-	-	-	-	-

Таблица 4.6 – Связь слабых сторон с угрозами

	W1	W2	W 3	W4
T1	+	-	+	+
T2	-	-	-	-
T3	-	-	-	-

## 4.5 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке: определение структуры работ в рамках научного исследования; определение участников каждой работы; установление продолжительности работ; построение графика проведения научных исследований. Распределение этапов и работ представлен в таблице 4.7.

Таблица 4.7– Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель темы
	2	Выбор направления исследований	Руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	3	Составление литературного обзора по теме	Младший научный сотрудник (м.н.с.)
	4	Построение модели проведения эксперимента	Руководитель, инженер
	5.	Подготовка образцов к эксперименту	Инженер, м.н.с.
	6.	Проведение экспериментальных работ	Инженер, м.н.с.
	7.	Исследование полученных образцов	Руководитель темы, инженер, м.н.с.
Обобщение и оценка результатов	8.	Анализ и обработка полученных результатов	м.н.с.
	9.	Обсуждение и оценка эффективности результатов	Руководитель темы, студент
Оформление отчета по НИР	10.	Составление пояснительной записки	м.н.с.
	11.	Подготовка к защите ВКР	м.н.с.

#### 4.6 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости  $t_{\text{ож}i}$  используется следующая формула:

$$t_{\text{ож}i} = \frac{3t_{\text{мин}i} + 2t_{\text{макс}i}}{5}$$

где  $t_{\text{ож}i}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы чел.-дн.;

$t_{\min i}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_p$ , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_{pi} = \frac{t_{\text{ож}i}}{Ч_i},$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{\text{ож}i}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.

$Ч_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

#### 4.7 Разработка графика проведения научного исследования

**Диаграмма Ганта** – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ (таблица 4.4).

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}},$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;

$T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}$$

где  $T_{\text{кал}}$  – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$  – количество выходных дней в году;  $T_{\text{пр}}$  – количество праздничных дней в году. Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе  $T_{ki}$  необходимо округлить до целого числа.

$$k_{\text{кал}} = \frac{366}{366 - 104 - 14} = 1,48$$



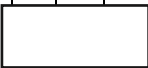








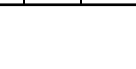



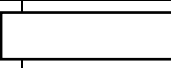
Пример расчета длительности календарных работ:




$$1) t_{\text{ож}} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 4}{5} = 2,8; T_{pi} = \frac{2,8}{1} = 2,8; T_{ki} = 2,8 \cdot 1,48 = 4,2 \approx 4 \text{ дн.}$$

Временные показатели проведения научного исследования представлены в приложении А.

Таким образом, суммарная длительность работ в рабочих днях ( $T_{pi}$ ) для руководителя составила 19 дней, для инженера – 9 дней, для м.н.с. – 55 дней. Длительность работ в календарных днях ( $T_{ki}$ ): для руководителя – 28 дней, для инженера – 15 дней, для м.н.с. – 82 дня.

Таблица 4.8 – календарный план-график проведения НИОКР по теме

№ работ	Вид работ	Исполнители	$T_{ki}$ , кал. Дн.	Продолжительность выполнения работ											
				февр			март			апр			май		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Составление ТЗ	Руководитель темы	4												
2	Выбор направления исследований	Руководитель темы	5												
3	Составление литературного обзора по теме	Студент (м.н.с.)	28												
4	Построение модели проведения эксперимента	Руководитель, инженер,	5		 										
5.	Подготовка образцов к эксперименту	Инженер, студент (м.н.с.)	5				 								
6.	Проведение эксперимента (нанесение покрытий)	Инженер, студент (м.н.с.)	5					 							
7.	Исследование полученных образцов	Руководитель темы, студент	9					 							
8.	Анализ и обработка полученных результатов	Студент (м.н.с.)	26												
9.	Обсуждение и оценка эффективности и полученных результатов	Руководитель темы, студент	9									 			
10.	Составление пояснительной записки	м.н.с.	14												
11.	Подготовка к защите ВКР	м.н.с.	14												

 - м.н.с.;  - научный руководитель;  - инженер



#### 4.8 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям: материальные затраты НТИ; затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ; основная заработная плата исполнителей темы; дополнительная заработная плата исполнителей темы; отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления); затраты научные и производственные командировки; контрагентные расходы; накладные расходы.

#### 4.9 Расчет материальных затрат НТИ

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта. Все материальные затраты, участвующие в научном исследовании представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (З <sub>м</sub> ), руб.
Mg0.8Ca	кг	0,1	1000	100
ТКФ	кг	0,12	30000	3600
Волластонит	кг	0,1	1500	150
Этанол	л	3	90	270
Вода	л	10	50	500
Итого				<b>4620</b>

Из затрат на материальные ресурсы, включаемых в себестоимость продукции, исключается стоимость возвратных отходов.

#### 4.10 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене. Расчет затрат по данной статье представлен в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Затраты на специальное оборудование

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1.	Установка МДО	1	350000	1054,8
2.	Растровый электронный микроскоп	1	5100000	9780,8
3.	Дифрактометр	1	4500000	8630,1
4.	Просвечивающий электронный микроскоп		4700000	4263,4
5.	Термостат		21000	3442,6
<b>Итого:</b>				<b>27144,7</b>

Пример расчета амортизации:

1) Установка «MicroArc 3.0 System»

Срок службы – 9 лет; Срок использования оборудования в данной работе – 10 дней;  $Ha = \frac{350000 \cdot 0.11 \cdot 10}{30} = 12833,3$  руб.

2) Растровый электронный микроскоп «LEO EVO 50»

Срок службы – 10 лет; Срок использования оборудования в данной работе – 7 дней;  $Ha = \frac{5100000 \cdot 7 \cdot 0.1}{365} = 9780,8$  руб.

3) Дифрактометр «Дрон-7»

Срок службы – 10 лет; Срок использования оборудования в данной работе – 7 дней;  $Ha = \frac{4500000 \cdot 7 \cdot 0.1}{365} = 8630,1$  руб.

4) Просвечивающий электронный микроскоп

Срок службы – 12; Срок использования оборудования в данной работе - 4 дня;  $Ha = \frac{4700000 \cdot 4 \cdot 0.083}{366} = 4263,4$  руб.

5) Термостат ; срок службы – 3 месяца; срок использования – 15 дней;

$$Ha = \frac{21000 \cdot 4 \cdot 15}{366} = 3442,6 \text{ руб.}$$

#### 4.11 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НТИ, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата;  $Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата (12-15 % от  $Z_{\text{осн}}$ ).

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12 – 0,15).

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) руководителя, инженера от рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p ,$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата одного работника;

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. Дн. (табл. 8);  $З_{дн}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d}$$

где  $З_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – 11,2 месяца, 5-дневная неделя;

$F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер	М.н.с.
Календарное число дней	366	366	366
Количество нерабочих дней	104	104	104
- выходные дни	14	14	14
- праздничные дни			
Потери рабочего времени	56	28	28
- отпуск	5	5	5
- невыходы по болезни			
Действительный годовой фонд рабочего времени	187	215	215

Месячный должностной оклад работника:

$$З_m = З_{тс} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p,$$

где  $З_{тс}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от  $З_{тс}$ );

$k_d$  – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5 (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: 15-20 % от  $З_{тс}$ );

$k_p$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска). Основная заработная плата, рассчитанная на весь период работ представлен в таблице 4.8.

$Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата принимаем 13% от  $Z_{\text{осн}}$ .

Таблица 4.12 – расчёт основной заработной платы

Исполнители	Оклад	$k_{\text{пр}}$	$k_d$	$k_p$	$Z_m$ , руб	$Z_{\text{дн}}$ , руб.	$T_p$ , раб. Дн.	$Z_{\text{осн}}$ , руб.	$Z_{\text{доп}}$ , руб.
Руководитель	36000	0,3	0,3	1,3	74880	4484,8	19	85211,2	11077,5
Инженер	25000	0,3	0,3	1,3	52000	2708,9	9	24380,1	10904,9
М.н.с	15000	0,3	0,2	1,3	29250	1523,7	55	83803,5	3169,4
<b>Итого</b>									<b>218546,6</b>

#### 4.12 Отчисления во внебюджетные фонды

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}),$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Общая ставка взносов составляет в 2020 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ):

- 22 % – на пенсионное страхование;
- 5,1 % – на медицинское страхование;
- 2,9 % – на социальное страхование. При этом сумма взносов к уплате зависит от того, превысил доход установленный лимит или нет.

Ставка 30% действует по 2020 год включительно (ст. 425, 426 НК РФ). (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Отчисления во внебюджетные фонды

<b>Исполнитель</b>	<b>Основная заработная плата, руб.</b>	<b>Дополнительная заработная плата, руб.</b>	<b>Отчисления во внебюджетные фонды</b>
Руководитель проекта	85211,2	11077,5	28886,6
М.н.с.	83803,5	10904,9	28409,4
Инженер	24380,1	3169,4	8264,9
<b>Итого</b>			<b>65560,9</b>

#### 4.13 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов (таблица 4.10).

$$З_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 7) \cdot k_{\text{нр}}$$

где  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

$$З_{\text{накл}} = 52395,6 \text{ руб.}$$

#### 4.14 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.
1. Материальные затраты НТИ	4620
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	27144,7
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	193394,8
4. Отчисления во внебюджетные фонды	65560,9
5. Накладные расходы	52395,6
<b>6. Бюджет затрат НТИ</b>	<b>343116</b>

#### **4.15 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования**

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования.

*Интегральный показатель финансовой эффективности* научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех вариантов исполнения научного исследования. Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблице 4.12. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

В качестве вариантов исполнения были выбраны ближайшие аналоги:

1. Силикатно-фосфатное покрытие на сплаве  $Mg_{0.8}Ca$ , полученное методом МДО.
2. Трикальцийфосфатное покрытие на сплаве  $Mg_{0.8}Ca$ , полученное методом ВЧ-магнетронного распыления.
3. Силикатно-фосфатное покрытие на сплаве  $Ti-6Al-4V$  методом МДО.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}},$$

где  $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.1}} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{343116}{590000} = 0,58;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.2}} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{590000}{590000} = 1;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.3}} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{420000}{590000} = 0,71.$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

### **Интегральный показатель ресурсоэффективности**

В данном разделе необходимо произвести оценку ресурсоэффективности проекта, определяемую посредством расчета интегрального критерия, по следующей формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i,$$

где:  $I_{pi}$  – интегральный показатель ресурсоэффективности;  $a_i$  – весовой коэффициент проекта;  $b_i$  – бальная оценка проекта, устанавливаемая опытным путем по выбранной шкале оценивания.



Расставляем балльные оценки и весовые коэффициенты в соответствии с приоритетом характеристик проекта, рассчитываем конечный интегральный показатель и сводим полученные результаты в таблицу 4.15.

Таблица 4.15 – Сравнительная оценка характеристик проекта

Критерии	Весовой коэффициент	Балльная оценка разработки 1	Балльная оценка разработки 2	Балльная оценка разработки 3
1. Биологическая активность материала	0,25	5	4	5
2. Биорезорбция композита	0,15	5	5	3
3. Коррозионная стойкость	0,15	4	3	5
4. Надежность	0,15	5	2	4
5. Сложность получения покрытия на металлической подложке	0,1	4	5	4
6. Безопасность	0,15	5	4	3
Итого:	1	4,75	3,7	3,75

$$I_{p-ucn1} = 5 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,15 = 4,75;$$

$$I_{p-ucn2} = 4 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,15 + 2 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,15 = 3,7;$$

$$I_{p-ucn3} = 5 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,15 = 3,75.$$

Текущий проект по интегральному показателю ресурсоэффективности вариантов является выгодным и превосходит аналоги.

#### 4.16 Выводы по разделу финансовый менеджмент

В результате проведенного анализа конкурентных технических решений был выбран предпочтительный вариант реализации биопокровтий (силикатно-фосфатные покрытия на сплаве Mg0.8Ca).

При проведении планирования был разработан план-график выполнения этапов работ для руководителя, инженера и младшего научного сотрудника, позволяющий оценить и спланировать рабочее время исполнителей. Были

определены: общее количество календарных дней для выполнения работы – 82 дня, общее количество календарных дней, в течение которых работал инженер – 15 и общее количество календарных дней, в течение которых работал руководитель - 28;

Составлен бюджет проектирования, позволяющий оценить затраты на реализацию проекта, которые составляют **343116** рублей;

По факту оценки эффективности, можно сделать вывод, что значение интегрального финансового показателя научной разработки составляет 0,58, что является показателем того, что является финансово выгодной, по сравнению с аналогами.

## **5. Социальная ответственность**

В настоящее время одним из главных направлений улучшения профилактической работы по снижению профессиональной заболеваемости и производственного травматизма является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда, путем объединения разрозненных мероприятий в единую систему целенаправленных действий на всех уровнях и стадиях производственного процесса.

Вредным производственным фактором называется такой производственный фактор, воздействие которого на работающего, в определенных условиях, приводит к заболеванию или снижению трудоспособности.

В ходе выполнения выпускной магистерской квалификационной работы проводился эксперимент по получению силикатных и силикатно-фосфатных покрытий методом микродугового оксидирования в среде щелочного электролита на установке «MicroArc-3.0», управляемой с помощью ЭВМ.

## **5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

### **5.1.1 Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства**

Рабочая зона лаборатории включает в себя установку для микродугового оксидирования: источник высоковольтного импульсного напряжения, компьютер для задания параметров; вытяжной шкаф; раковина для отходов. В настоящей работе совершенствуется технология нанесения силикатных/фосфатных покрытий в среде щелочного электролита при воздействии импульсного напряжения от 350 – 500 В.

Рабочее место включает в себя стол, компьютер.

Для студента-магистранта необходимо указать особенности трудового законодательства, а именно режим рабочего времени и защита персональных данных работника.

Согласно ТК РФ, 197 -ФЗ каждый работник имеет право:

- рабочее место, соответствующее требованиям охраны труда;
- обязательное социальное страхование от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний в соответствии с федеральным законом;
- получение достоверной информации от работодателя, соответствующих государственных органов и общественных организаций об условиях и охране труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья, а также о мерах по защите от воздействия вредных и (или) опасных производственных факторов;
- отказ от выполнения работ в случае возникновения опасности для его жизни и здоровья вследствие нарушения требований охраны труда, за исключением случаев, предусмотренных федеральными законами, до устранения такой опасности;
- обеспечение средствами индивидуальной и коллективной защиты в соответствии с требованиями охраны труда за счет средств работодателя и т.д.

*Рабочее место должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.032-78:*

рабочий стол должен быть устойчивым, иметь однотонное неметаллическое покрытие, не обладающее способностью накапливать статическое электричество; рабочий стул должен иметь дизайн, исключаящий онемение тела из-за нарушения кровообращения при продолжительной работе на рабочем месте; рабочее место должно соответствовать техническим требованиям и санитарным нормам.

В соответствии с *СН-245-71* в помещении должен быть организован воздухообмен.

В соответствии с *СН-181-70* рекомендуются следующие цвета окраски помещений: потолок - белый или светлый цветной; стены - сплошные, светло-голубые; пол - темно-серый, темно-красный или коричневый. Применение указанной палитры цветов обусловлено ее успокаивающим воздействием на психику человека, способствующим уменьшению зрительного утомления.

По ГОСТ 12.4.026-76\* производственное оборудование должно соответствовать требованиям технической эстетики. Цвета сигнальные и знаки безопасности.

Согласно ПНД Ф 12.13.1-03 в лаборатории по нанесению покрытий необходимо:

- При работе в химической лаборатории необходимо надевать халат из хлопчатобумажной ткани.
- Для защиты рук от действия щелочи, солей, растворителей применяют резиновые перчатки.
- Также лабораторные запасы реактивов должны храниться в специально оборудованных, хорошо вентилируемых, сухих помещениях (складах) согласно разработанной в лаборатории схеме размещения реактивов.

Согласно ТК РФ Статья 91 «Нормальная продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю».

ТК РФ Статья 94. «Продолжительность ежедневной работы» для работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, где установлена сокращенная продолжительность рабочего времени, максимально допустимая продолжительность ежедневной работы (смены) не может превышать: при 36-часовой рабочей неделе - 8 часов. Это относится к времени работы в лаборатории с химически вредными веществами. В случае данной магистерской работы - риск отрицательного воздействия щелочных электролитов на организм.

По ТК РФ Работнику в течение рабочего дня предоставляется перерыв не более двух часов и не менее 30 минут, который в рабочее время не включается. Всем работникам предоставляются выходные дни, работа в выходные дни производится только с посменного согласия работника [92].

### **5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны**

**Рабочее место** - это зона пространства, оснащена необходимым оборудованием, где происходит трудовая деятельность одного работника или группы работников.

При проектировании рабочего места необходимо исходить из конкретного анализа трудового процесса человека на данном оборудовании и учитывать антропометрические данные, физиологические и психологические характеристики трудового процесса, санитарно-гигиенические условия работы (табл.5.1).

Таблица 5.1 - высота рабочей поверхности стола рабочего места, мм [2]

Категория работы	Высота рабочей поверхности для рабочего места		
	женщин	мужчин	женщин и мужчин
Легкая	900	1060	1025
Средняя	930	980	955
Тяжелая	870	920	895

Независимо от профессионального назначения есть общие требования для сидений длительного пользования:

1. Сиденье должно обеспечивать позу, способствующую уменьшению статической работы мышц.
2. Сиденье в целом и его элементы должны создавать условия для возможности изменения рабочей позы
3. Наличие ряда регулируемых параметров (высота сиденья, угол наклона спинки, высота спинки) [2].

Расстояние от глаз пользователя до экрана монитора должно быть не менее 50 сантиметров, **оптимально** – 60–70 сантиметров. Расстояние от экрана монитора до задней стенки монитора соседнего ряда должно быть не менее 2 метров, а расстояние между боковыми стенками – не менее 1,2 метров.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края, обращенного к пользователю или на специальной, регулируемой по высоте рабочей поверхности, отделенной от основной столешницы [3].

**Микроклимат** – комплекс физических факторов внутренней среды помещений, оказывающий влияние на тепловой обмен организма и здоровье человека. К микроклиматическим показателям относятся температура, влажность и скорость движения воздуха, температура поверхностей ограждающих конструкций, предметов, оборудования, а также некоторые их производные.

В таблице 5.2 представлены оптимальные и допустимые значения температуры, влажности и скорости движения воздуха согласно ГОСТ 12.1.005-

88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

Таблица 5.2 – Оптимальные и допустимые нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха в рабочей зоне производственных помещений

Период года	Категория работ, Вт	Параметр микроклимата	Оптимальная величина	Допустимая величина
Холодный	Іб (140-174)	Температура воздуха в помещении Относительная влажность Скорость движения воздуха	21-23°С 40 – 60% 0,1м/с	15-28°С 20 – 80% Не более 0,2 м/с
Теплый	Іб (140-174)	Температура воздуха в помещении Относительная влажность Скорость движения воздуха	22-24°С 40-60% 0,2 м/с	21-28°С 20 – 80% 0,1-0,5 м/с

Оптимальный уровень **шума** на рабочем месте инженеров, работающих с компьютером не должен превышать 50 дБА, а в залах обработки информации на вычислительных машинах – 65дБА. Максимальный допустимый уровень звука постоянного шума на рабочих местах не должно превышать 80 дБА. Фактический уровень шума в лаборатории составляет 60 дБА.

Правильно спроектированное и выполненное производственное **освещение** улучшает условия зрительной работы, снижает утомляемость, способствует повышению производительности труда, благотворно влияет на производственную среду, оказывая положительное психологическое воздействие на работника, повышает безопасность труда и снижает травматизм. Согласно СНиП II-4-79, в помещениях вычислительных центров необходимо применить систему комбинированного освещения.

Согласно в лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом производственного процесса освещенность при системе общего освещения не



должна быть ниже 150 Лк. Для общего освещения, как правило, применяются газоразрядные лампы [93].

## 5.2 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования

Перечень опасных и вредных факторов, соответствующий ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» характерных для проектируемой данной производственной среды представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 - возможные опасные и вредные факторы

Факторы	Этап работы		Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	
1. Вредные химические вещества		+	ГОСТ 4328-77. Реактивы. Натрия гидроокись.
2. Электромагнитное излучение	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Гигиенические требования к ПЭВМ и организация работы»
3. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека		+	ГОСТ 12.1.019 «ССБТ. Электробезопасность. Общие требования» ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значений напряжений прикосновения и токов. ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

4. Превышение уровня шума		+	ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ. Шум.
5. Недостаточность освещения	+		СниП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение».

В данной дипломной работе проводилась работа по разработке щелочного электролита. По ГОСТу 12.1.007-76 ССБТ существует определенная классификация по степени воздействия на организм вредные вещества подразделяют на четыре класса опасности: 1-й – вещества чрезвычайно опасные; 2-й – вещества высокоопасные; 3-й – вещества умеренно опасные; 4-й – вещества малоопасные.

*Фосфат кальция* относится к 4-у классу (малоопасное вещество) поэтому требует лишь средства индивидуальной защиты (перчатки, очки, защитный рабочий халат). Предельно допустимая концентрация (ПДК) составляет более 10,0 мг/м<sup>3</sup>.

*Гидроокись натрия* относится ко 2-му классу классификации опасности веществ. Предельно допустимая концентрация данных веществ в воздухе рабочей зоны производственных помещений (ПДК) – 0,5 мг/м<sup>3</sup>. Данные вещества использовались в виде порошков.

При работе с данными веществами следует применять индивидуальные средства защиты (респираторы, защитные очки, резиновые перчатки), а также соблюдать меры личной гигиены. Помещения, в которых проводятся работы с препаратом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной механической вентиляцией; анализ препарата в лаборатории следует проводить в вытяжном шкафу.

Поскольку электролит является щелочным по своему составу, его необходимо правильно утилизировать при этом без вреда для здоровья: во-первых, необходимо нейтрализовать кислотой, чтобы получить солевой нейтральный раствор. Данные процедуры может производить только

специально обученный человек, поскольку может выделяться значительное количество теплоты. Утилизацию необходимо проводить при приточно-вытяжной механической вентиляции, в вытяжном шкафу, быть оборудованным средствами индивидуальной защиты: халатом, резиновыми перчатками, защитным респиратором и очками.

Основным вредным фактором для инженера-исследователя является **электромагнитное излучение**. В таблице 5.4 приведены временные допустимые уровни (ВДУ) электромагнитных полей.

Таблица 5.4 – Временные допустимые уровни (ВДУ) электромагнитных полей, создаваемых ПЭВМ на рабочих местах.

Наименование параметров		ВДУ
Напряженность электрического поля	в диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц	25 В/м
	в диапазоне частот 2 кГц – 400 кГц	2,5 В/м
Плотность магнитного потока	в диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц	250 нТл
	в диапазоне частот 2 кГц – 400 кГц	25 нТл
Напряженность электрического поля		15 кВ/м

Безопасные уровни излучений регламентируются нормами. Для того, чтобы снизить вредное влияние электромагнитного излучения при работе с ПК необходимо соблюдать следующие общие гигиенические требования:

- 1) Продолжительность непрерывной работы взрослого пользователя не должна превышать 2 ч. Предусматриваются обязательные перерывы в работе на ПК, во время которых рекомендуется делать простейшие упражнения для глаз, рук и опорно-двигательного аппарата.
- 2) Рабочее место с ПК должно располагаться по отношению к оконным проемам так, чтобы свет падал сбоку, предпочтительнее слева. При наличии нескольких компьютеров расстояние между экраном одного монитора и задней стенкой

другого должно быть не менее 2 м, а расстояние между боковыми стенками соседних мониторов – 1,2 м. Экран монитора должен находиться от глаз пользователя на оптимальном расстоянии 60÷70 см, но не ближе 50 см.

3) Для ослабления влияния рассеянного рентгеновского излучения от монитора ПК рекомендуется использовать защитные экраны из металлической сетки и металлических прутков в виде навесов и допустимая величина защитного сопротивления заземления экранирующих устройств не должна быть более 4 Ом.

В производственных процессах настоящей работы используются два рода тока – постоянный и переменный. Они оказывают различное воздействие на организм при напряжениях до 500 В. Наибольшую опасность представляет переменный ток частотой 50 Гц, которая является стандартной для отечественных электрических сетей.

Все производственные электроустановки классифицируют по напряжению: с номинальным напряжением до 1000 В (помещения без повышенной опасности); до 1000 В с присутствием агрессивной среды (помещения с повышенной опасностью); свыше 1000 В (помещения особо опасные).

ГОСТ 12.1.038-82 устанавливает предельно допустимые напряжения и токи, протекающие через тело человека. При неаварийном режиме работы электроустановок постоянного и переменного тока частотой 50 и 400 Гц. Для переменного тока 50 Гц допустимое значение напряжения прикосновения составляет 2 В, а сила тока – 0,3 мА, для тока частотой 400 Гц – соответственно, 2 В и 0,4 мА; для постоянного тока – 8 В и 1,0 мА (не более 10 минут в сутки). При этом безопасные номинальные значения составляют:  $U < 36$  В,  $I < 0.1$  А,  $R_{\text{зазем}} < 4$  Ом.

Для обеспечения защиты от случайного прикосновения к токоведущим частям необходимо применять следующие способы и средства: защитные оболочки; защитные ограждения (временные или стационарные); защитные барьеры.

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим нетоковедущим частям, которые могут оказаться под напряжением в результате повреждения изоляции, применяют следующие способы: **защитное заземление** (преднамеренное электрическое соединение с землей или ее эквивалентом металлических нетоковедущих частей, которые могут оказаться под напряжением); **зануление** (преднамеренное электрическое соединение с нулевым защитным проводником металлических нетоковедущих частей, которые могут оказаться под напряжением); применение **безопасного разделительного трансформатора** (предназначен для питания цепей сверхнизким напряжением); **малое напряжение**; **защитное отключение** (Быстродействующая защита, обеспечивающая автоматическое отключение электроустановки при возникновении в ней опасности поражения током).

Средства индивидуальной защиты подразделяются на изолирующие, вспомогательные и ограждающие. К основным изолирующим средствам в работе с электроустановками до 1000 В относят диэлектрические перчатки, инструмент с изолированными ручками. К дополнительным – диэлектрические галоши, коврики, диэлектрические подставки.

Ситуации поражения электрическим током наиболее часто встречаются на предприятии. При поражении работника электрическим током необходимо принять следующие меры:

1. освободить пострадавшего от действия электрического тока и оценить состояние пострадавшего;
2. вызвать скорую медицинскую помощь или врача, либо принять меры для транспортировки пострадавшего в ближайшее лечебное учреждение;
3. если пострадавший находится в сознании, но до этого был в состоянии обморока или продолжительное время находился под действием тока, ему до прибытия врача необходимо обеспечить полный покой и в дальнейшем медицинское наблюдение в течение 2-3 часов;

4. если пострадавший находится в бессознательном состоянии, но с сохранившимся дыханием, его следует ровно и удобно положить, расстегнуть одежду, создать приток свежего воздуха и обеспечить полный покой, дать понюхать нашатырный спирт. Если пострадавший плохо дышит, необходимо сделать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца;

5. при отсутствии признаков жизни (отсутствие дыхания, пульса, реакции зрачка на свет) нельзя считать пострадавшего мертвым. Ему должна быть оказана первая медицинская помощь в виде искусственного дыхания и непрямого массажа сердца. Искусственное дыхание и непрямой массаж сердца следует делать непрерывно до прибытия врача;

6. переносить пострадавшего в другое место следует только в тех случаях, когда ему или лицу, оказывающему помощь, продолжает угрожать опасность или когда оказание помощи на месте невозможно.

Основными источниками **шума** при выполнении исследовательской работы в помещении являются принтер, компьютер, вентиляторы системы охлаждения, установка «MicroArc 3.0 System». Оптимальный уровень шума на рабочем месте инженеров, работающих с компьютером не должен превышать 50 дБА, а в залах обработки информации на вычислительных машинах – 65дБА. Максимальный допустимый уровень звука постоянного шума на рабочих местах не должно превышать 80 дБА. Фактический уровень шума в лаборатории составляет 60 дБА. Для снижения уровня шума стены и потолок помещений, где установлены компьютеры, могут быть облицованы звукопоглощающими материалами.

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть средства коллективной защиты (СКЗ) и средства индивидуальной защиты (СИЗ). СКЗ: устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования; изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения; применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения. СИЗ – применение

спецодежды, спецобуви и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны. В качестве материалов для шумозащитных экранов применяют минеральную вату, композитные материалы, пластмассы, поликарбонаты, древесина, металлы, кирпичную кладку, бетон.

Согласно *ГОСТ Р 55710-2013 Освещение рабочих мест* средняя освещенность на рабочих местах с постоянным пребыванием людей должна быть не менее 200 лк. В лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом производственного процесса освещенность при системе общего освещения не должна быть ниже 150 Лк. Для общего освещения, как правило, применяются газоразрядные лампы. Наиболее распространёнными являются люминесцентные лампы.

Равномерность освещенности должна быть не менее 0,40 для зоны непосредственного окружения; 0,10 - для зоны периферии.

При проектировании ОУ для исключения или снижения уровня отраженной блескости необходимо обеспечивать правильное взаимное расположение светильников и рабочей поверхности, ограничение яркости и/или увеличение светящей части поверхности светильников, учитывать коэффициенты отражения материалов отделки потолка и стен.

Коэффициенты отражения окружающих поверхностей должны быть:

- от 0,7 до 0,9 - для потолков;
- от 0,5 до 0,8 - для стен;
- от 0,2 до 0,7 - для рабочих поверхностей;
- от 0,2 до 0,4 - для пола.

Для получения готового изделия (для дальнейшего нанесения покрытия) из магниевого сплава, необходимо изначально шлифовать и полировать образцы. Для шлифовальной комнаты и лаборатории приведены следующие нормы освещенности (табл.5.5).

Таблица 5.5 – нормы освещенности для конкретных видов работ

	$E_{\text{экс}}$ , лк	$U_0$ , не менее	$R_a$ , не менее	$K_p$ , %, не менее
Шлифовка, гравировка, полировка	750	0,70	80	10
Помещения для точных измерений, лаборатории	500	0,60	80	10

Где,  $E_{\text{экс}}$  - эксплуатационная освещенность: Минимально допустимое значение средней освещенности на заданной поверхности;  $U_0$  - равномерность освещенности: Отношение значения минимальной освещенности к значению средней на заданной поверхности;  $K_p$  - коэффициент пульсации освещенности, %: Критерий оценки относительной глубины колебаний освещенности в результате изменения во времени светового потока источников света в ОУ при питании их переменным током;  $R_a$ -общего индекса цветопередачи.

### 5.3 Экологическая безопасность

В данном подразделе рассматривается характер воздействия технологии и готового изделия на окружающую среду. Необходимо последовательно рассмотреть, как технология нанесения покрытий и используемые для его создания вещества и материалы будут влиять на атмосферу, гидросферу и литосферу и предложить решения по обеспечению экологической безопасности.

Персональный компьютер, источник импульсного напряжения являются основными источниками потребления электроэнергии. Это влечет за собой общий рост объема потребляемой электроэнергии. Для удовлетворения потребности в электроэнергии, приходится увеличивать мощность и количество электростанций. Это приводит к нарушению экологической обстановки, так как электростанции в своей деятельности используют различные



виды топлива, водные ресурсы, а также являются источником вредных выбросов в атмосферу.

Поскольку электролит, применяющийся в работе, является щелочным по своему составу, его необходимо правильно утилизировать при этом без загрязнения гидросферы и атмосферы. В данном случае речь идет о химическом загрязнении воды. Чтобы предотвратить это необходимо, щелочь изначально нейтрализовать кислотой, чтобы получить солевой нейтральный раствор. И затем производить утилизацию. Данные процедуры может производить только специально обученный человек, поскольку может выделяться значительное количество теплоты. Можно сделать вывод о достаточности или этих методов для обеспечения безопасных условий жизнедеятельности.

## **5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

Под *чрезвычайной ситуацией* понимается обстановка, сложившаяся на производственной территории в результате стихийного бедствия, техногенной аварии (катастрофы), которая может повлечь или повлекла за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей среде.

### **5.4.1 Техногенная безопасность**

При выполнении работ по получению биопокровов с помощью опытно-промышленной установки могут возникнуть следующие виды опасности: пожароопасность; взрывоопасность.

Наиболее характерной ЧС для данного производственного помещения является пожар. Основы пожарной безопасности определены по ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.010. Пожарная опасность ПЭВМ, обусловлена наличием в применяемом электрооборудовании горючих изоляционных материалов.

По взрывопожарной и пожарной опасности все помещения подразделяются на категории А, Б, В1 – В4, Г и Д, а здания – на категории А, Б, В, Г и Д. По пожарной опасности наружные установки подразделяются на категории  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $B_{n1}$ ,  $G_n$  и  $D_n$ . А – повышенная взрывопожароопасность; Б – взрывопожароопасность; В1 – В4 – пожароопасность; Г – умеренная пожароопасность; Д – пониженная пожароопасность.

Организационные мероприятия предусматривают правильную эксплуатацию оборудования, правильное содержание зданий и территорий, противопожарный инструктаж рабочих и служащих, обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности, издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации (план эвакуации показан на рисунке 5.1).

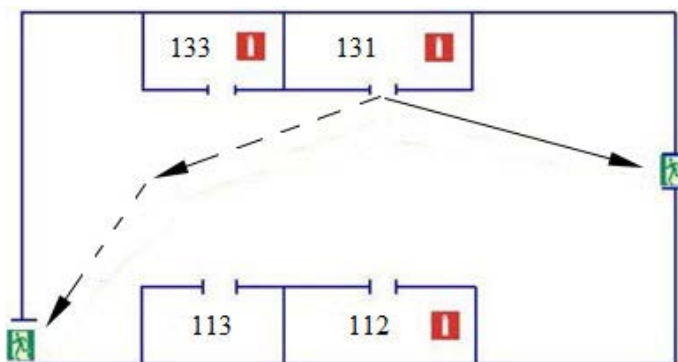


Рисунок 5.1 – план эвакуации из рабочего помещения

При загорании электрооборудования следует отключить электропитание на силовом щите; сообщить администрации и в пожарную охрану; приступить к тушению загорания имеющимися первичными средствами пожаротушения в соответствии с инструкцией по пожарной безопасности. При угрозе жизни – покинуть помещение.

## **5.4.2 Безопасность при природных чрезвычайных ситуациях**

ЧС природного характера возникают при естественных природных явлениях, происходящих в окружающей среде, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей и окружающей среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей [94].

Основными, наиболее распространенными чрезвычайными ситуациями являются остановки производства, экспериментальных работ вследствие морозов; а также диверсии.

Меры по предупреждению чрезвычайных ситуаций при морозах:

1. Увеличить устойчивость системы электроснабжения. Необходимо заменить воздушные линии электропередач на кабельные (подземные) сети, предусмотреть автономные резервные источники электропитания объекта (передвижные электрогенераторы).
2. Оборудовать запасные автономные источники теплоснабжения, кольцевание системы, заглубление теплотрасс.
3. Обеспечить устойчивость систем водоснабжения.
4. Обеспечить устойчивость системы водоотведения. Создание резервной сети труб, по которым может отводиться загрязненная вода при аварии основной сети. Разработка схемы аварийного выпуска сточных вод непосредственно в водоемы. Насосы, используемые для перекачки загрязненной воды, необходимо комплектовать надежными источниками электропитания.
5. Меры по предупреждению чрезвычайных ситуаций при диверсии:

Для обеспечения безопасности работника, предотвращения хищений и проникновении посторонних лиц на предприятие следует использовать ряд мер безопасности:

1. Организовать контрольно-пропускной пункт.

2. Установить системы видеонаблюдения в производственных цехах, а также на всех входах и выходах из здания.

3. Установить оповещающие системы безопасности при несанкционированном проникновении на предприятие в нерабочее время.

### **5.5 Выводы по разделу социальная ответственность**

В данном разделе были определены вредные и опасные факторы, формируемые при производстве и модифицировании поверхности сплава  $Mg_{0.8}Ca$  путем нанесения силикатных и силикатных-фосфатных покрытий, среди которых можно выделить повышенное значение напряжения до 500 В в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека, повышенный уровень шума, пожаровзрывоопасность, химические и токсические факторы. Описаны методики снижения воздействия вредных факторов, а также регламент действий при возникновении чрезвычайных ситуаций, к которым могут привести опасные факторы.

## Заключение

В результате выпускной квалификационной работы были разработаны оптимальные режим, параметры процесса МДО и составы электролитов для получения силикатных и силикатно-фосфатных покрытий на сплаве  $Mg_{0.8}Ca$ .

Были выявлены закономерности формирования структуры и фазового состава обоих типов покрытий, где обнаружено, что повышение напряжения процесса от 350 до 500 В способствует росту начальных значений плотности – от 0,6 до 1,5 А/см<sup>2</sup> для Si-покрытий; от 0,25 А/см<sup>2</sup> - Si-P-покрытий; увеличению толщины от 40 до 150 мкм и от 20 до 110 мкм, соответственно для Si-, и Si-P-покрытий.

В процессе МДО на поверхности покрытий формируется слой из осажденных кристаллов волластонита и трикальцийфосфата (в случае Si-P-покрытий). Силикатные и гибридные покрытия обладают пористой структурой как на поверхности, так и в объеме.

В результате высокотемпературных плазмохимических реакций в области микродуговых разрядов происходят полиморфные превращения с образованием высокотемпературных модификаций исходных кристаллических фаз и образование новых сложных соединений.

Также было выявлено, что Si-P-покрытия показывают большую коррозионную стойкость, но при этом, Si-покрытия проявляют меньшую цитотоксичность.

## Список литературы

1. Дубок В.А, Гайко Г.В., Бруско А.Т., Киндрат В.В., Шинкарук А.В. Современные неорганические биоматериалы для пластики кости – пути и результаты усовершенствования. – 2007. – т.7. – С.271-280;
2. Robert B.Heimann. Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings // *Surf. Coat. Techn.* – 2013. – V. 233. – P. 27-38;
3. J. S. Temenoff, A. G. Mikos. Injectable biodegradable materials for orthopedic tissue engineering // *Biomater.* – 2000. – V.21(23). – P.2405-2412;
4. Y.Xin, T.Hu, P.K.Chu. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review // *Acta Biomater.* – 2011. – V.7(4). – P.1452-1459;
5. Yi. Su, Yu. Guo, Z. Huang, Zh. Zhang, G. Li, Jia. Lian, L. Ren. Preparation and corrosion behaviors of calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy // *Surf. Coat. Techn.* – 2016. –V.307(A). – P.99-108;
6. M. B. Sedelnikova, Yu P. Sharkeev, E. G. Komarova, I. A. Khlusov, V. V. Chebodaeva. Structure and properties of the wollastonite–calcium phosphate coatings deposited on titanium and titanium–niobium alloy using microarc oxidation method // *Surf. Coat. Techn.* – 2016. – V.307. – P.1274-1283;
7. M. Huang, M. Zhang, D. Yao, X. Chen, X. Pu, X. Liao, Zh. Huang, G.Yin. Dissolution behavior of CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-based bioceramic powders in simulated physiological environments // *Ceram. Int.* – 2017. –V.43(13). - 9583-9592;
8. Pan Y.K., Chen C.Z. Preparation and bioactivity of micro-arc oxidized calcium phosphate coatings // *Mater. Chem. Phys.* – 2013. – V.141. – P. 842-849;
9. E.Fiume, J. Barberi, E. Verné, F. Baino. Bioactive Glasses: From Parent 45S5 Composition to Scaffold-Assisted Tissue-Healing Therapies // *J. Funct. Biomater.* – 2018. – V. 9(1). P. 24

- 10.H. Mohammadi, M. Hafezi, N. Nezafati. Bioinorganics in Bioactive Calcium Silicate Ceramics for Bone Tissue Repair: Bioactivity and Biological Properties // J. Ceram. Sci. Techn. – 2014. – V.5(1). – P.1-12
11. S. Bauer, P. Schmuki, Klaus von der Mark, J. Park. Engineering biocompatible implant surfaces Part I: Materials and surfaces // Prog. Mater. Sci. – 2013. – V. 58(3). – P.261-326;
12. J. Enderle, J. Bronzino, S. Blanchard. Introduction to biomedical engineering. second ed. Amsterdam; Boston: Elsevier Academic Press. – 2005. –P.1144
13. S. Sadhasivam, K. Gopalu. Enhancement of antimicrobial and long-term biostability of the zinc-incorporated hydroxyapatite coated 316L stainless steel implant for biomedical application // Ceram. Int. – 2013. – V. 39(5). – P.5205 – 5212;
- 14.P. Parida, A. Behera, S. Chandra Mishra. Classification of Biomaterials used in Medicine // J. Adv. Appl. Sci. – 2012. – V.1(3). – 31-35;
15. M. A. Sainz, P. Peña, S. Serena, A. Caballero. Influence of design on bioactivity of novel  $\text{CaSiO}_3\text{--CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  bioceramics: In vitro simulated body fluid test and thermodynamic simulation // Acta Biomater. – 2010. –V.6(7). – P.2797-2807;
- 16.H. Oonishi, L.L. Hench, J. Wilson. Quantitative comparison of bone growth behaviour in granules of Bioglass, A-W glass-ceramic, and hydroxyapatite // J. Biomed. Mater. Res. – 2000. – V.51(1). – P.37-46.
- 17.F. J. Buchanan. Degradation Rate of Bioresorbable Materials: Prediction and Evaluation. Imp. Woodhead Publishing. – 2008. – P.424;
- 18.J.E. Bergsma, W.C. de Bruijn, F.R. Rozema. Late degradation tissue response to poly(L-lactide) bone plates and screws // Biomater. – 1995. – V.16(1). – P.25-31.
- 19.J. C. Middleton, A. J. Tipton, Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices // Biomater. – 2000. –V.21(23). – P. 2335-2346;
- 20.A. Teo, A. Mishra, I. Park, Polymeric Biomaterials for Medical Implants and Devices // Biomater. Sci. Eng. -2016. – V.2(4). – P.454-472;

21. G. Balasundaram, Th. J. Webster. An Overview of Nano-Polymers for Orthopedic Applications // *Macromol. Biosci.* – 2007. – V.7(5). – P.635-642;
22. G. Brunello, H. Elsayed, L. Biasetto. Bioactive Glass and Silicate-Based Ceramic Coatings on Metallic Implants: Open Challenge or Outdated Topic? // *Materials*. – 2019. - №12(18). – P.47
23. C. Crimu, G. Bolat, C. Munteanu, D. Mareci. Degradation characteristics of MgO.8Ca in saline solution with and without albumin protein investigated by electrochemical impedance spectroscopy // *Mater. Corr.* – 2014. - №66(7). – P. 1-7
24. M. Ali, M. Elsherif, A. E.Salih, A. Ul-Hamid, M.A. Hussein, S. Park, A. K. Yetisen, H. Butt. Surface modification and cytotoxicity of Mg-based bio-alloys: An overview of recent advances // *J. Alloys Compd.* – 2020. - №825. – P.17
25. M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, D. Vashaei, L. Tayebi, In vivo biocompatibility of Mg implants surface modified by nanostructured merwinite // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* – 2015. - №26.
26. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys // *Acta Biomaterialia*. – 2014. – №10. – P.2919-2934
27. Shadanbaz S., Dias G.J. Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – №8. – P.20-30
28. E. Zhang, L. Xu, G. Yu, F. Pan, Ke Yang. Affiliations expand In vivo evaluation of biodegradable magnesium alloy bone implant in the first 6 months implantation // *J. Biomed. Mater. Res. A*. – 2009. - №90(3). – P.882-893
29. M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion // *Prog. Mater. Sci.* – 2017. - №89. - 92–193
30. R.I.M. Asri, W.S.W. Harun, M. Semykano, N.A.C. Lah, S.A.C. Ghani, F. Tarlochan, M.R. Raza. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2012. - №77. – P.1261-1274



31. E.M. Gutman, Y. Unigovski, A. Eliezer, E. Abramov. Mechanoelectrochemical behavior of pure magnesium and magnesium alloys stressed in aqueous solutions // J. Mater. Synth. Process. – 2000. - №8. – P.133-138
32. E.M. Gutman, A. Eliezer, Y. Unigovski, E. Abramov. Mechanoelectrochemical behavior and creep corrosion of magnesium alloys // Mat. Sci. Eng. A. – 2001. – №302. – P. 63-67
33. X. Li, Ch. Chu, P. K.Chu. Effects of external stress on biodegradable orthopedic materials: A review // Bioact. Mater. – 2016. - №1(1). – P.77-84
34. K. de Groot, J. G. Wolke, J. A. Jansen. Calcium phosphate coatings for medical implants // Proc. Inst. Mech. Eng. H. – 1998. - №212(2). – P.137-147
35. Шаркеев Ю.П., Псахье С.Г., Легостаева Е.В. Биокompозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодеградация / отв. ред. Н.З. Ляхов. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 596 с.
36. A. Khandan, M. Abdellahi, N. Ozada. Study of the bioactivity, wettability and hardness behavior of the bovine hydroxyapatite-diopside bio-nanocomposite coating // J.Taiwan Inst. Chem. Eng. – 2016. - №60. – P.538-546
37. Kuo Tien Chu, Shih Fu Ou, Shyuan Yow Chen, Shi Yung Chiou, Hsin Hua Chou, Keng Liang Ou. Research of phase transformation induced biodegradable properties on hydroxyapatite and tricalciumphosphate based bioceramic // Ceram. Int. – 2013. - №39(2). – P.1455-1462
38. Шаркеев Ю.П., Легостаева Е.В., Хлусов И.А., Куляшова К.С., Комарова Е.Г. Физико-химические и биологические свойства микродуговых кальцийфосфатных покрытий на титане и цирконии // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – вып. 2. – С.51-64.
39. J.E. Arce, A. E. Arce, Ye. A. Castro. Calcium phosphate-calcium titanate composite coatings for orthopedic applications // Ceram. Int. – 2016. - №42(8). – P.10322-10331

40. T. Uchino, K. Yamaguchi, G. Kawachi, K. Kikuta, M. Kamitakahara, Ch. Ohtsuki. Formation of hydroxyapatite on ceramics consisting of tricalciumphosphate in a simulated body fluid // J. Ceram. Soc. Japan. – 2008. - №116(1). – P.96-99
41. P. Ducheyne, S. Radin, L. King. The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on *in vitro* behavior. I. Dissolution // J. Biomed. Mater. Res. – 1993. - №27. – P.25–34
42. L.L. Hench. Biomaterials: a forecast for the future // Biomater. – 1998. - №19. – P.1419–1423
43. P. Ducheyne, S. Radin, L. King. Preparation and characteristics of a calcium magnesium silicate (bredigite) bioactive ceramic // J. Biomed. Mater. Res. – 1993. - №27(1). – P.25-34
44. Weichang Xue, Xuanyong Liu, Xuebin Zheng, Chuanxian Ding. In vivo evaluation of plasma-sprayed wollastonite coating // Biomaterials. – 2005. - №26(17). – P.3455-3460
45. Xuanyong Liu, Chuanxian Ding, Zhenyao Wang. Apatite formed on the surface of plasma-sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluid // Biomaterials. – 2001. – №22(14). – P.2007-2012
46. S. Ni, J. Chang, L. Chou, W. Zhai. Comparison of Osteoblast-Like Cell Responses to Calcium Silicate and Tricalcium Phosphate Ceramics In Vitro // J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater. – 2007. - №80(1). – 174-183
47. М.Б. Седельникова. Керамические пигменты на основе природного и техногенного минерального сырья: монография / Томский политехнический университет. – 2014. – С.262
48. D. Yi, Ch. Wu, X. Ma, H. Ji, X. Zheng, J. Chang. Preparation and in vitro evaluation of plasma-sprayed bioactive akermanite coatings // Biomed. Mater. – 2012. - №7(6).
49. Piedad N De Aza, Zofia B Luklinska, Michel Anseau. Bioactivity of Diopside Ceramic in Human Parotid Saliva // J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. – 2005. - №73(1). – 54-60

50. Putlyaev V.I. The bioactive properties of SiO<sub>2</sub>-containing compounds // Modern Bioceram. Mater. – 2004.
51. X. Liu, Ch. Ding, P. K Chu. Mechanism of apatite formation on wollastonite coatings in simulated body fluids // Biomaterials. – 2004. - №25(10). – P.1755 - 1761
52. M. Zhang, X. Pu, X. Chen, G. Yin. In-vivo performance of plasma-sprayed CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>-based bioactive glass-ceramic coating on Ti–6Al–4V alloy for bone regeneration // Heliyon. – 2019. - №5(11). – P.1-7
53. M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, L. Tayebi. In vivo study of nanostructured akermanite/PEO coating on biodegradable magnesium alloy for biomedical applications // J. Biomed. Mater. Res. A. – 2015. - №103(5). – P. 1798–1808
54. M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, D. Vashaei, L. Tayebi. In vitro study of nanostructured diopside coating on Mg alloy orthopedic implants // Mater. Sci. Eng. C. – 2014. - №41. – P.168-177
55. D. Yi, Ch. Wu, B. Ma, H. Ji, X. Zheng, J. Chang. Bioactive bredigite coating with improved bonding strength, rapid apatite mineralization and excellent cytocompatibility // J. Biomater. Appl. – 2014. – №28(9). – P.1343 – 1353
56. Ch. Wu, J. Chang, S. Ni, J. Wang. *In vitro* bioactivity of akermanite ceramics // J. Biomed. Mater. Res. A. – 2006. - №76(1). – P.73-80
57. Ch. Wu, J. Chang. A Novel Akermanite Bioceramic: Preparation and Characteristics // J. Biomater. Appl. – 2006. - №. 21(2). – P.119-129
58. M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, L. Tayebi, D. Vashaei. Biodegradable Magnesium Bone Implants Coated with a Novel Bioceramic Nanocomposite // Materials (Basel.). – 2020. - №13(6). – P.1315
59. A. Khandan, M. Abdellahi, N. Ozada, H. Ghayour, Study of the bioactivity, wettability and hardness behaviour of the bovine hydroxyapatite-diopsidebiocompositecoating // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. – 2016. №60. – P. 538-546
60. W.Xue, X. Liu, X. Zheng, Ch. Ding, Plasma-sprayed diopside coatings for biomedical applications // Surf. Coat. Techn. – 2004. -№185(2). – P.340-345

61. S. Shemshad, S. Kamali, A. Khavandi, Sh. Azari. Synthesis, characterization and in-vitro behavior of natural chitosan-hydroxyapatite-diopside nanocomposite scaffold for bone tissue engineering // J. Int.Polym.Mater. Polym.Biomater. – 2018. - №. 68(9). – P.516-526
62. Ch.Wu, J. Chang. Degradation, Bioactivity, and Cytocompatibility of Diopside, Akermanite, and Bredigite Ceramics // J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater. – 2007. - №.83(1). – P.153-160
- 63.R. Morsy, R. Abuelkhair, T. Elnimr. A Facile Route to the Synthesis of Hydroxyapatite/Wollastonite Composite Powders by a Two-Step Coprecipitation Method // Silicon. – 2017. - №9. – P.637-641
64. In Kobok Hyunju - H-Es  
Kim, Hae -W c  
Apatite–Wollastonite Glass–Ceramics // J. American. Ceram. Soc. – 2007. – №90(9). – P.2703-2708
- 65.P.H. Li, P.K. Chu. Thin film deposition technologies and processing of biomaterials // Thin film coat. Biomater. Biomed. Appl. – 2016. – P. 3-28
66. John E. Crowell. Method of forming a thin film by chemical vapor deposition // J. Vac. Sci. Techn. A Vac. Surf. Films. – 2003. - №21(5). – P.88
67. H. Chouirfa, H.Bouloussa, V.Migonney, C.Falentin-Daudré. Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications // Acta Biomaterialia. – 2019. - №83. – P.37-54
68. B. Moore, E. Asadi, G. Lewis, Deposition Methods for Microstructured and Nanostructured Coatings on Metallic Bone Implants: A Review // Adv. Mater. Sci. Eng. – 2017. – P. 1-10
69. Gareth J. Owens, R. K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, Cheol-Min Han, Ch. Mahapatra, Hae-Won Kim, J. C. Knowles. Sol–gel based materials for biomedical applications // Prog. Mater. Sci. – 2016. - №77. – P. 1-79

70. R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L.M. Ilharco, M. Pagliaro. The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications // Chem. Rev. – 2013. - №113(8). – P. 6592-6620
71. M. Zakaria Ibrahim, Ahmed A. D. Sarhan, F. Yusof, M. Handi. Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – A review article // J. Alloys Compd. – 2017. - №714. – P. 636-667
72. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Д18 Магнетронные распылительные Радио и связь; 1982. - 72 с.
73. R. Prabu, S. Ramesh, M. Savith, M. Balachandar. Review of physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating // International Conference on “Sustainable Manufacturing”. – 2013. – P.427-434
74. С. И. Твердохлебов, Е. В. Шестериков, А. И. Мальчихина. Особенности формирования кальцийфосфатных покрытий методом вч магнетронного напыления на имплантатах // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т.320. - №2. – С.73-79
75. V. F. Pichugin, R. A. Surmenev, E. V. Shesterikov, M. A. Ryabtseva, E. V. Eshenko, S. I. Tverdokhlebov, O. Prymak, M. Epple. The preparation of calciumphosphate coatings on titanium and nickel–titanium by rf-magnetron-sputtered deposition: Composition, structure and micromechanical properties // Surf. Coat. Techn. – 2008. - №202(16). – P. 3913-3920
76. J. Ružić, M. Vilotijević, D. Božić, K. Raić. Understanding plasma spraying process and characteristics of dc-arc plasma gun (pj-100) // Metall. Mater. Eng. – 2012. - №18(4). – P.273-282
77. H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stoeber. Application of Suspension Plasma Spraying (SPS) for Manufacture of Ceramic Coatings // J. Therm. Spray Technol. – 2008. - №117. – P.115-123

78. H. Guo, M. An, Sh. Xu, H. Huo. Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of AZ91D magnesium alloy // Thin Solid Films. - №485. – P.53-58
79. Wu Han-Hua, Jin Zeng-Sun, Long Bei-Yu, Yu Feng-Rong, Lu Xian-Yi. Characterization of Microarc Oxidation Process on Aluminium Alloy // Chin. Phys. Lett. – 2003. - №20(10). – P.1815-1818
80. Dah-Shyang Tsai, Chen-Chia Chou. Review of the Soft Sparking Issues in Plasma Electrolytic Oxidation // Metals. – 2018. - №8(2). – P.105
81. И.С. Пономарев, Е.А. Кривоносова, А.И. Горчаков. Особенности влияния электрических режимов на процесс микродугового оксидирования // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2013. – Т.15. - №4. – С.99-103
82. Yi Wang, Huijun Yu, Chuanzhong Chen, Zhihuan Zhao. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys // Mater. Design. – 2015. - №85. – P.640-652
83. Кучмин И.Б., Нечаев Г.Г. Плотность тока как определяющий параметр процесса микродугового оксидирования // Вестник СГТУ. – 2013. – вып. 1(69) – С.62-66.
84. G. G. Nechaev, S. S. Popova. Dynamic model of single discharge during microarc oxidation // Theor. Found. Chem. Eng. – 2015. - №49. – P.447-452
85. П.С. Гордиенко, О.С. Василенко, Е.С. Панин, С.Б. Буланова, Д.В. Достовалов, А.Д. Жирнов, С. В. Коркош. Формирование покрытий на вентильных металлах и сплавах в электролитах с емкостным регулированием энергии при микродуговом оксидировании // Защита металлов. – 2005. – Т.42. - №5 – С.1-11
86. Г.Г. Нечаев. Модель микроразрядов в процессе микродугового оксидирования // Вестник СГТУ. Машиностроение и машиноведение. – 2013. – № 1(69). – С. 107-112

87. Шаталов В.К., Лысенко А.Л. Закономерности роста оксидных пленок при микродуговом оксидировании титановых сплавов: Учебное пособие / Под ред. В.К. Шаталова. — М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. — 99 с.
88. Ming-Tzu Tsai, Yin-Yu Chang, Heng-Li Huang, Yu-Hsuan Wu, Tzong-Ming Shieh. Micro-arc oxidation treatment enhanced the biological performance of human osteosarcoma cell line and human skin fibroblasts cultured on titanium–zirconium films // *Surf. Coat. Techn.* – 2016. - №303(A). – P.268-276
89. А. Д. Погребняк, Ю. Н. Тюрин. Электролитно-плазменная обработка и нанесение покрытий на металлы и сплавы // *Журнал технической физики.* - 2002. - Т.72, N11. – 120 с.
90. P. Hamghalam, M. Aliofkhazraei, G. Barati Darband. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // *J. Magnesium and Alloys.* – 2017. - №5(1). – P.74-132
91. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ. Официальный текст. – М.: Пропаганда: Омега-Л, 2002. – 176 с.: ил. – (Российская правовая библиотека)
92. Основы эргономики и безопасность труда: учеб. Пособие [Электронный ресурс] / Н.И. Чепелев, С.Н. Орловский, А.Ю. Щекин. – Красноярск, 2018. – 253 с.
93. Назаренко О.Б. Безопасность жизнедеятельности: учеб. пособ. – 3-е изд. – Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 178 с.
94. Андреева В.Д., Горшков И.И. Электронная микроскопия материалов: Учебное пособие / В.Д. Андреева, И.И. Горшков. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. – 139 с.;
95. M. Ohring. Materials science of thin films // *Book (2<sup>nd</sup> edition).* – 2002. – P.794

## Приложение А

Название работы	Трудоёмкость работ									Исполни тели			Длительност ь работ в рабочих днях $T_{pi}$			Длитель ность работ в календар ных днях $T_{ki}$		
	$t_{min}$ , чел-дни			$t_{max}$ , чел-дни			$t_{ожгi}$ , чел-дни											
	Рук-ль	М.н.с.	Инженер	Рук-ль	М.н.с.	Инженер	Рук-ль	М.н.с.	Инженер	Рук-ль	М.н.с.	Инженер	Рук-ль	М.н.с.	Инженер	Рук-ль	М.н.с.	Инженер
Составлени е ТЗ	2	-	-	4	-	-	2,8	-	-	+	-	-	2,8	-	-	4	-	-
Выбор направлени я исследован ий	3	-	-	4	-	-	3,4	-	-	+	-	-	3,4	-	-	5	-	-
Составлени е литературн ого обзора по теме	-	15	-	-	25	-	-	19	-	-	+	-	-	19	-	-	28	-
Построение модели проведения эксперимен та	5	-	5	7	-	7	5,8	-	5,8	+	-	+	2,9	-	2,9	5	-	5
Подготовка образцов к эксперимен ту	-	5	5	-	8	8	-	6,2	6,2	-	+	+	-	3,1	3,1	-	5	5
Проведение эксперимен та	-	5	5	-	8	8	-	6,2	6,2	-	+	+	-	3,1	3,1	-	5	5
Исследован ие полученны х образцов	5	10	-	10	16	-	7	12,4	-	+	+	-	3,5	6,2	-	5	9	-
Анализ и обработка полученны х результатов	-	16	-	-	20	-	-	17,6	-	-	+	-	-	17,6	-	-	26	-
Обсуждени е и оценка эффективн ости результатов	10	10	-	14	14	-	12	12	-	+	+	-	6	6	-	9	9	-



## Приложение Б

### Formation of microarc silicate-phosphate coatings on bioresorbable Mg0.8Ca alloy

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Угодчикова Анна Владимировна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор НОЦ Б.П. Вейнберга	Блейхер Галина Алексеевна	к.ф.-м.н., профессор		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Утятин Янина Викторовна			

## Introduction

Implant biomaterials selection is the main issues of regenerative medicine. An implant material should not demonstrate toxic or allergic reactions in a human body, that could lead to implant rejection. The new criteria for an ideal implant are an exhibition of the bioactivity that is ability artificial material to create an indirect connection with human biological environment, also to induce the bone formation processes [2].

Nowadays a problem concerned with implant removal after healing and repairing bone tissue pay huge attention since it requires an increase in time for a full recovery, as well as additional cash resources. The problem decision is using biodegradable materials which can resorb in organism environment after a certain time [3].

Magnesium (Mg) and its alloys have considerable attention from scientists as a potential implant material due to excellent mechanical, resorbable and biocompatible properties [4]. However, magnesium implants decompose in a human body fluid too fast, that can lead to mechanical integrity deterioration before full bone repairing [5].

Ceramic biocoatings based on such identical to the human bones components as calcium phosphates have already been used in regenerative medicine to increase bioactive properties of metal implant. Additionally,  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  materials demonstrate the ability to form apatite on the implant surface and, therefore, the growth of new bone tissue.

At this time there are many technologies to obtain biocoatings with required properties. Microarc oxidation becomes a more popular treatment surface materials method due to obtaining coating with the porous structure on the complex-shape implants [8].

## **1. Materials for Biomedical Application**

### **1.1 Bioresorbable Materials**

Today, in orthopaedics and traumatology, too much attention is paid to bioresorbable/biodegradable materials, since they may minimize secondary surgery incidence.

Biodegradable materials dissolve in the human body fluid and are slowly replaced by progressive tissues, such as newly formed bones. Tri- and tetracalcium phosphates, magnesium alloys and biocompatible polymeric materials (polylactide PLA and polyglycolic acid PGA) are related to this materials class [2,14].

Magnesium alloys are perspective as implants materials in regenerative medicine. The main advantage of the magnesium in comparison with titanium alloys and stainless steel are the similarity of such physical and mechanical properties as elastic modulus (44 – 45,5 ГПа), density (1,73 – 1,75 г/м<sup>3</sup>) with human bones [22,23,25-27].

Mg-Ca alloys as bioresorbable materials provide good biocompatibility and sufficient strength to implant. Moreover, corrosion products don't cause toxic reactions [23].

However, despite the good bioresorbable properties, there is a threat of implant dissolving in the human body before full recovery of bone. Inside surrounding bone tissues there is too high reactive solution, which can chemically interact with artificial biomaterials due to the presence of water, sodium chloride, protein and amino acids and lead to intensive material destruction [28].

The more preferred protection biomaterial methods is a surface modification of Mg and its alloys by applying biocompatible coatings. Coatings formation, on the one hand, can improve the corrosion resistance of magnesium alloy, on the other hand, it would enhance bioactivity implant Mg-based material [24].

It was found, that calcium phosphate ceramics as implant material are based on the bone mineral phase presented in human bones and teeth [32] and can form biochemical bonds inducing bioactive properties.

The most stable and less dissolving calcium phosphate modifications are hydroxyapatite (HA ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ )) and beta-tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP ( $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$ )). The ratio Ca/P in HA equal 1,67, which is similar to human bones [33]. Unfortunately, using HA is restricted by his low mechanical properties, high cost and difficult synthesis methods [34].

$\beta$ -TCP ceramic is used in dental surgery and orthopaedics as a coating on the metallic alloys and can be considered as biocompatible with osteoconductive properties [39].

Despite scientists discovered a new class of bioceramics. Ceramics based on calcium silicates are becoming more perspective for bone repairing, because, it was found, that Ca and Si ions play a key role in HA layer nucleation and have a huge influence on the osteoblasts cell metabolism, which is necessary for mineralization process [41].

Wollastonite ( $CaSiO_3$ ) is typical of a representative of silicate ceramics. Wollastonite demonstrates excellent biocompatibility in vitro (without formation fibrous layer between implant material and bone tissue) and appropriate mechanical properties, which makes it suitable for repairing and replacing bone.

The fast biodegradation and low chemical stability are considerable drawbacks of wollastonite as material ensuring the long-term stability of the orthopaedic implant [47].

Nevertheless, owing to a broaden diapason of chemical compositions, it is possible to adapt  $SiO_2$ -based silicate ceramics to satisfy the specific requirements from the point of mechanical properties, biological activity and decomposition rate. As an example, including of such microelements as Mg or Zn has a significant impact on the mechanical properties of the ceramics (bending strength and fracture toughness) [23].

It was detected, that silicate ceramics of system MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> responses to bone regenerating requirement to a greater extent, in comparison to a Ca-P-based ceramics and even to a wollastonite [10, 45, 47].

Ion decomposition products of Ca-, Mg-, Si-containing bioceramic have the ability to regulate growth and cell metabolism of bone.

Akermanite (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), diopside (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), bredigite (Ca<sub>7</sub>MgSi<sub>4</sub>O<sub>16</sub>) are related to the MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> system. All listed compounds as a biocoatings on a Mg0.8Ca alloy promote to cell proliferation and differentiation [52, 53].

## 1.2 Microarc Oxidation Methods

Microarc oxidation also calls as plasma electrolytic oxidation is a relatively new metal surface modification method. This method is used to form some coatings on the valve metals Al, Ti, Nb, Mg, Zr etc. in liquid electrolyte solution in the electric field [78]. Microarc oxidation includes several stages of proceeding sequentially and/or simultaneously:

- 1) *Sparkless stage*. Thin oxide film with some defects grows on the metal substrate. The process is similar to anodizing and is too short.
- 2) *Spark stage*. Sparks migrate and is evenly distributed on the surface of the metal.
- 3) *Stage of formation of microarc discharges*. Sparks size and intensity increase, this stage can continue 50 – 60 minute.
- 4) *The transition of microarc discharges to arcing*. The sizes of the discharges increase even more, which ultimately leads to the partial destruction of the coating and even the sample [80, 81, 82].

Initially, after the voltage was applied to the substrate, processes begin to proceed according to the mechanism of metal anodic oxidation in an aqueous electrolyte solution, this is accompanied by a thickness increase of the inner barrier oxide layer [83].

Pores appear in a thin layer because of the barrier layer bombardment by electrons and negatively charged ions obtained as a result of dissociation of molecules under the influence of the potential difference.

The heating of the oxide layer during the flow of current, resulting from the release of Joule heat, leads to boiling of the electrolyte at the bottom of the pores and the formation of vapour-gas bubbles occurs.

An temperature increase in the oxide layer/metal substrate boundary entails ionic emission processes that lead to the emergence of electron avalanches, which ultimately causes electric breakdown and ignition of the microarc discharge.

A particularly important MAO parameter, as mentioned above, is the current density of the process.

By increasing the total current, the current of micro arc discharges also rises, and, consequently, the quantity and intensity of micro discharges are increased. An increasing quantity of microdischarges reduces the surface area on which anodic oxidation processes can occur. That is, an increase of MAO current density changes the ratio of the processes involved in coating formation [86].

At the end of the MAO, the coating surface area can be divided into two zones: the zone of plasma-chemical reactions and the area of the pores closed by crystallized “plugs”. Zones of anodic oxidation are no longer observed [83].

The MAO process continues until the coating thickness and resistance reaches those values at which new discharges don't form on the surface and the surface area of pores with closed crystallized plugs becomes close to 100%. Ultimately, the current density becomes zero.

The synthesized MAO coatings exhibit strong adhesion to substrates. In addition, during MAO process it is possible to control the morphology and thickness of the coatings by varying the process parameters, such as voltage for the potentiostatic mode and current density for the galvanostatic mode, processing time. Microarc coatings can improve corrosion resistance, wear resistance, and additional functional properties [88].

## 2. Materials and Research Methods

### 2.1 Mg0.8Ca Samples Preparation for Microarc Coating

For the study, we used samples - metal plates of magnesium alloy Mg0.8Ca with 10x10x1 mm<sup>3</sup> size.

Initially, the samples were ground using sanding paper on the P400, then on the P600 and on the P1000. Later, preparing the samples for coating included degreasing the surface of the surfactant with a solution after machining, cleaning with alcohol in an ultrasonic washing for 15 minutes, washing in distilled water for 5-10 minutes, and drying in an oven for 30 minutes at a temperature of 150 ° C.

### 2.2 MAO Coatings

#### 2.2.1 MAO Installation for Coatings Formation

To obtain coatings on the Mg0.8Ca alloy by the MAO method, the MicroArc 3.0 system installation was used, which was developed and manufactured at the Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS ("TIEM" LLC, Russia).

MicroArc 3.0 (Figure 2.1) includes a switching power supply, a computer for setting the MAO process parameters, a galvanic cooled bath and a set of titanium electrodes.

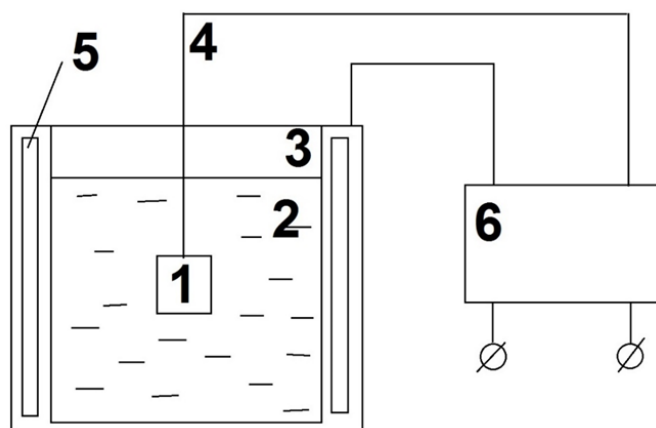


Figure 2.1 – MAO installation scheme: 1 - sample - anode; 2 - electrolyte; 3 - galvanic bath; 4 - electrode holder; 5 - cooling system; 6 - switching power supply.

This installation allows applying coatings on metal medical implants, while varying the MAO regimes over a wide range and, thereby, carry out research work (Fig.2.2).



Figure 2.2 – Microarc 3.0 System

Owing to high power the installation allows for one cycle to apply coatings simultaneously to a series of products (total area - more than 200 cm<sup>2</sup>).

### **2.2.2 Development of the Electrolytes Composition for Applying Microarc Voatings**

The choice of electrolyte is one of the important tasks for the implementation of the MAO process. In this work, an alkaline electrolyte was used, which is a disperse system in composition.

The following was successively added to electrolyte No. 1: sodium hydroxide (NaOH) - to obtain an alkaline medium with pH = 10 - 11; sodium fluoride (NaF) - to protect the magnesium substrate from electrochemical corrosion processes in the process of MAO; sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n(\text{SiO}_2)$ ); wollastonite powder ( $\text{CaSiO}_3$ ) (particle size from 10 - 60 microns) (Fig.2.3).



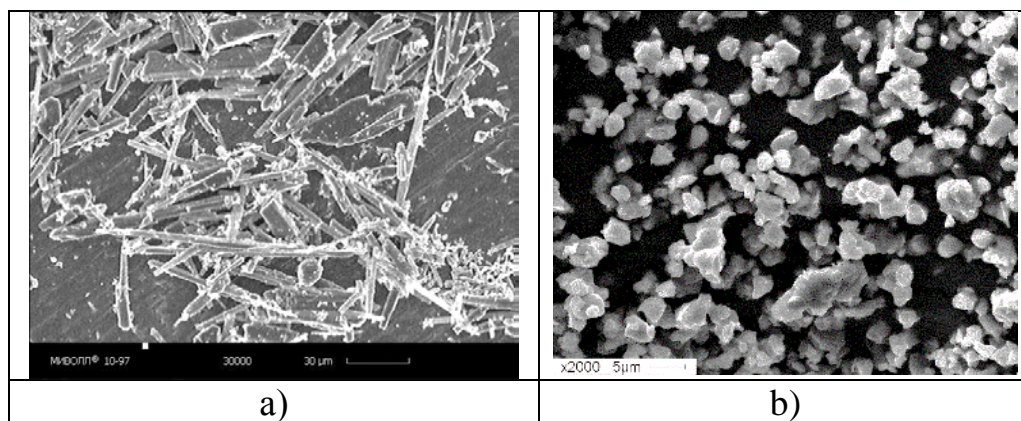


Figure 2.3 – SEM-image of a - wollastonite and b - tricalcium phosphate powders

To obtain silicate-phosphate coatings, in addition to the listed components, dispersed beta-TCP ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) (particle size 2–5  $\mu\text{m}$ ) was added to the electrolyte No. 2 (Fig.2.3 (b)).

### 2.2.3 The mode and parameters of the biocoatings formation

In this work, coatings on the Mg0.8Ca alloy were applied in the anodic potentiostatic mode. This mode allows obtaining coatings with optimal properties - thickness, roughness, porosity, providing osteoconductive and/or osteoinductive properties of the implant. The main process parameters are current density, amplitude current, process voltage, pulse repetition rate, pulse duration and coating time. Table 2.1 shows the operating values of the process parameters.

Table 2.1 – MAO process parameters

Voltage (U), V	350 – 500
Pulse repetition rate (f), Hz	50
Impulse duration (L), $\mu\text{s}$	100
Coating deposition time, min.	5

## **2.3 Study of Coatings Morphology and Elements Composition by Scanning Electron Microscope**

Using scanning electron microscopy, it became possible to study the surface morphology of the coatings.

The operation principle of a scanning electron microscope is the penetration of electrons into a thin layer of material, after which reflected and scattered electrons are formed, which are recorded and converted into electrical signals. Then these signals are amplified and fed to the cathode ray tube [80-из диплома].

The surface morphology of microarc biocoatings was observed using scanning electron microscopy on a device LEO EVO 50 with an attachment for energy dispersive analysis (ISPMS SB RAS "Nanotech", Tomsk).

The survey was carried out at a voltage of 20 kV. Image magnification of the samples ranged from 500 - 5000 times. Elemental analysis of the coating was carried out using an attachment for energy-dispersive microanalysis.

## **2.4 Research of Coatings Phase Composition by X-ray Phase Analysis**

The X-ray phase analysis method is a very important experimental method and has long been used to solve issues related to the crystal structure of bulk solids, including lattice constants and crystallography, identification of unknown materials, single crystal orientation and preferred orientation of polycrystals, defects, stresses, etc. The research method is non-destructive and doesn't require complex sample preparation or removal of the film from the substrate [96].

It is based on the interaction of X-rays with the electrons of a matter, in result x-ray diffraction according to the Wulf-Bragg law:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

The phase composition of CF biocoatings was studied using a diffractometer ДРОН-7 (ISPMS SB RAS "Nanotech", Tomsk).

The following parameters were used in the study: monochromatic cobalt radiation with a wavelength  $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ ; scanning angle from 5 to  $90^\circ$ ; scanning step in  $2\Theta$  scale  $0,02 - 0,03^\circ$ ; exposure time in point was 3 seconds.

## **2.5 Transmission Electron Microscopy to Snaalyze Coatings Microstructure**

Transmission electron microscopy is an essential method for studying nano- and microstructures.

Like a scanning electron microscope, the TEM has a vacuum system to obtain a pressure of the order of  $10^{-4} \text{ Pa}$ .

The essence of the process is that an electron beam dropses on the sample, which first passes through the capacitor lens (electromagnetic capacitor lens). The missed beam forms an image, which is enlarged by the electromagnetic lens and the projector lens and viewed on the screen (or photographed). During operation, electrons are emitted from the gun and are usually accelerated to values from 125 to 300 keV or higher (for example, 1 MeV in some microscopes). The large increase in TEM methods results from the use of small effective wavelengths.

According to the Debroil the equation,

$$\lambda = h/(2mqV)^{1/2}$$

where m and q – mass and electron charge, accordingly, and V - voltage [96].

The study of the biocoatings microstructure was studied by transmission electron microscopy on a JEM-2100 instrument at the Nanotech Center for Physics and Technology, Institute of Physics and Mathematics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences. During the study, an accelerating voltage of 80 - 200 kV was used.

## **2.6 Study of the coating structure by IR spectroscopy**

The infrared (IR) spectroscopy method is used for the structural analysis of organic substances. The spectra obtained as a result of the study, as a rule, are recorded in the frequency range from 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$ . Absorption in the infrared region is possessed by molecules whose dipole moments change upon excitation of vibrational motions of the nuclei.

The infrared spectra application to study the structure is mainly based on the use of characteristic absorption bands. The groups have such characteristic absorption bands as OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, C=O, C=N- etc.

IR spectroscopy is also indispensable for determining the functional groups of a molecule.

Spectra of microarc coatings were recorded on an IR spectrometer ALPHA (BRUKER) (Essen, Germany) directly on samples with coatings in reflected light in the wavenumber range 4000–500  $\text{cm}^{-1}$ .

## **2.7 The study of Bioresorption Microarc Coatings**

An experiment on the bioresorption of coatings and pure Mg0.8Ca alloy was carried out in physiological aqueous solution with 0.9% NaCl for 16 days. Each sample was immersed in 80 ml of solution and placed in a thermostat with maintaining a constant temperature of 37 ° C. Every two or three days, the samples were taken out, washed in distilled water, air dried, then mass measurements were carried out and the surface was examined using an optical metallographic microscope.

## **2.8 Research of the Cytotoxicity of Microarc Coatings**

For the study, fibroblasts of mouse embryonic tissue were used, which were provided by the Federal State Institution Scientific Center of the World Bank “Vector” (Russia). Cells were cultured in MEM Eagle medium (Lonza, Switzerland) supplemented with 10% fetal bovine serum (FBS, Hyclone, US) and 5% penicillin-streptomycin-glutamine in 75 cm<sup>2</sup> vessels at 37 ° C in a humidified atmosphere of 5% CO<sub>2</sub> / 95% air (Sanyo, Japan).

The cell culture was dispersed in 24-well culture plates (total volume 2 ml) in an amount of 70,000 cells per well. Test samples were placed in each well. Cells were incubated for 48 hours. Cell counting is in a hemocytometer using vital trypan blue staining. For the negative control, we take the initial cell culture, which does not come into contact with the studied samples. For statistical processing of the results, parametric methods are used with a significance level of  $p \leq 0.05$ .